



**Ana Cristina Estrada  
Morais Gonçalves de  
Sousa**

**Polioxotungstatos: aplicações na oxidação catalítica  
de compostos orgânicos com  $\text{H}_2\text{O}_2$**

Dissertação apresentada à Universidade de Aveiro para cumprimento dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Química, realizada sob a orientação científica da Prof. Doutora Maria da Graça de Pinho Morgado da Silva Neves, Professora Associada do Departamento de Química da Universidade de Aveiro, e da Prof. Doutora Ana Maria Vieira da Silva Viana Cavaleiro, Professora Catedrática do Departamento de Química da Universidade de Aveiro.

Apoio financeiro do POCTI no âmbito  
do III Quadro Comunitário de Apoio.



*Aos meus Pais*



**o júri**  
presidente

Doutor José Abrunheiro da Silva Cavaleiro  
Professor Catedrático da Universidade de Aveiro

Doutora Ana Maria Vieira da Silva Viana Cavaleiro  
Professora Catedrática da Universidade de Aveiro

Doutora Maria Miguéns Pereira  
Professora Associada da Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade de Coimbra

Doutora Maria da Graça de Pinho Morgado da Silva Neves  
Professora Associada da Universidade de Aveiro



## **agradecimentos**

Desejo expressar o meu sincero reconhecimento a todos os que estiveram directa ou indirectamente envolvidos no trabalho de investigação do qual resultou o trabalho descrito nesta dissertação.

Às minhas orientadoras, Doutora Graça Neves e Professora Ana Cavaleiro manifesto um sincero e profundo agradecimento por toda a disponibilidade, orientação científica, compreensão e pelo apoio dispensado ao longo deste trabalho, bem como pelas importantes sugestões dadas para a escrita desta tese.

Ao Doutor Mário Simões, agradeço o precioso apoio na catálise, o interesse demonstrado na evolução do trabalho, a sua disponibilidade na leitura deste trabalho e sugestões dadas.

Quero ainda agradecer a todos os elementos do Departamento de Química da Universidade de Aveiro que, de alguma forma, acompanharam e apoiaram a realização deste trabalho. A todos os meus colegas de laboratório. À Isabel Santos e à Salete Balula, o meu agradecimento na realização e discussão do trabalho de síntese e catálise.

O meu sincero agradecimento a todos os meus amigos, que embora não mencionados não foram esquecidos, e que me apoiaram ao longo de toda esta caminhada. Ao João Carlos agradeço o seu carinho sempre presente.

Um agradecimento profundo aos meus pais e irmão pela confiança depositada, apoio incondicional e incentivo em todos os momentos, ao longo destes dois anos.

Finalmente agradeço ao Departamento de Química da Universidade de Aveiro, por todas as facilidades concedidas para a realização do trabalho experimental. Ao Professor José Cavaleiro pelo apoio financeiro concedido nos últimos oito meses deste trabalho e à Fundação para a Ciência e Tecnologia pela concessão de uma bolsa de investigação no âmbito do projecto POCTI/QUI/38377/2001.





*Nothing exists but atoms and empty space. All the rest are opinions.*

Demokritos



## palavras-chave

polioxometalatos, catálise, oxidação, cicloalcano, geraniol, cicloalquilbenzeno, alquilbenzeno, peróxido de hidrogénio

## resumo

No âmbito do Mestrado em Química de Produtos Naturais, será apresentado nesta dissertação o trabalho desenvolvido sobre a síntese, a caracterização e o uso de heteropolioxotungstatos em catálise oxidativa usando o peróxido de hidrogénio como agente oxidante.

Nos estudos desenvolvidos foram analisadas as potencialidades catalíticas de vários heteropolioxotungstatos de tipo Keggin, mono-substituídos por  $Mn^{III}$  e  $Fe^{III}$ , sob a forma de sais de tetra-*n*-butilamónio (TBA) e de catiões quirais, nomeadamente do catião derivado do *S*-leucinato de metilo (MeLeu) e do catião derivado do *S*-aspartato de dimetilo ( $Me_2Asp$ ), na oxidação de alguns substratos orgânicos.

Os compostos preparados e testados em catálise oxidativa foram os sais de TBA, MeLeu e  $Me_2Asp$  dos aniões de Keggin de fórmula geral  $[XW_{11}M'(H_2O)O_{39}]^{m-}$ , onde  $X = P, Si$  e  $B$  e  $M' = Mn^{III}$  e  $Fe^{III}$ .

Os substratos orgânicos estudados incluem um monoterpreno (geraniol), um cicloalcano (ciclooctano), um alquilbenzeno (etilbenzeno) e dois cicloalquilbenzenos (indano e tetralina).

No primeiro capítulo faz-se uma abordagem breve aos polioxometalatos, com especial incidência nos mono-substituídos por metais de transição. Tecem-se algumas considerações gerais sobre as reacções de oxidação catalisadas por metais de transição, com ênfase particular no uso de polioxometalatos em catálise oxidativa e também no peróxido de hidrogénio como agente oxidante.

No segundo capítulo, descrevem-se a preparação e caracterização dos sais MeLeu dos aniões  $[XW_{11}M'(H_2O)O_{39}]^{m-}$ , onde  $X = P, Si$  e  $B$  e  $M' = Mn^{III}$  e  $Fe^{III}$  e os sais de  $Me_2Asp$  dos aniões  $[XW_{11}M'(H_2O)O_{39}]^{m-}$ , onde  $X = P$  e  $B$  e  $M' = Mn^{III}$  e  $Fe^{III}$ . A caracterização dos sais de MeLeu e  $Me_2Asp$  preparados foi realizada por espectroscopia de absorção no IV, espectroscopia electrónica na região do ultravioleta-visível, análise elementar e termogravimétrica.

O estudo da actividade catalítica dos sais de MeLeu e  $Me_2Asp$  dos referidos aniões foi realizado em meio homogéneo, utilizando o geraniol e o ciclooctano como substratos. Estes compostos mostraram-se catalisadores eficientes e selectivos para a oxidação de alcanos e alcenos. A epoxidação do geraniol ocorreu preferencialmente na posição  $C_2-C_3$  e o ciclooctano originou, com elevada selectividade, os respectivos hidroperóxido e cetona. Na presença de  $MeLeuPW_{11}Mn$  um dos enantiómeros do 2,3-epoxigeraniol é obtido com um ligeiro excesso enantiomérico. Estes resultados são apresentados no capítulo 3.

A oxidação de etilbenzeno, indano e tetralina foi estudada também num sistema homogéneo, em acetonitrilo a 80 °C, usando os sais de TBA dos polianiões mono-substituídos por  $Mn^{III}$  e  $Fe^{III}$  como catalisadores. Estes POMs revelaram ser cataliticamente activos, evidenciando elevada selectividade para a respectiva cetona e, no caso do indano e do etilbenzeno, também para o respectivo hidroperóxido de alquilo. Estes resultados são apresentados no capítulo 4.

No quinto capítulo, é descrita toda a metodologia experimental, incluindo os métodos de síntese dos novos compostos, as condições catalíticas, os aparelhos e os reagentes utilizados.

## keywords

polyoxometalates, catalysis, oxidation, cycloalkane, cycloalkylbenzene, alkylbenzene, hydrogen peroxide

## abstract

In this dissertation, and in the scope of the “Mestrado em Química de Produtos Naturais”, the preparation, characterization and use of heteropolyoxotungstates in the oxidative catalysis of organic compounds, using hydrogen peroxide as the oxidizing agent will be presented.

In this work, the catalytic activity of several  $Mn^{III}$  and  $Fe^{III}$  mono-substituted Keggin type heteropolyoxotungstates, as tetrabutylammonium (TBA) salts or as chiral salts of *S*-aspartic acid dimethyl ester ( $Me_2Asp$ ) and *S*-leucine methyl ester ( $MeLeu$ ), was studied in the oxidation of several organic substrates. The Keggin type anions used have the general formula  $[XW_{11}M'(H_2O)O_{39}]^{m-}$ , where  $X = P, Si, B$  and  $M' = Mn$  and  $Fe$ . The organic substrates studied include one monoterpene (geraniol), one cycloalkane (cyclooctane), one alkylbenzene (ethylbenzene) and two cycloalkylbenzenes (indane and tetralin).

The first chapter consists on a brief description of the chemistry of the polyoxotungstates, with a special incidence on the transition metal mono-substituted Keggin anions. A few considerations are made about the transition metal catalysis of oxidation reactions, with a particular emphasis on the use of polyoxotungstates in oxidative catalysis, along with the use of hydrogen peroxide as the oxidizing agent.

In the second chapter, the synthesis and characterization of the  $MeLeu$  salts of mono-substituted Keggin anions,  $[XW_{11}M'(H_2O)O_{39}]^{m-}$ ,  $X = P, Si, B$  and  $M' = Mn^{III}, Fe^{III}$ , and  $Me_2Asp$  salts of  $[XW_{11}M'(H_2O)O_{39}]^{m-}$ ,  $X = P, B$  and  $M' = Mn^{III}, Fe^{III}$ , are described. The  $MeLeu$  and  $Me_2Asp$  salts characterization was carried out by IV, UV-Vis, elemental and thermogravimetric analysis.

The results obtained in the homogeneous, liquid phase, catalytic oxidation of geraniol and cyclooctane with hydrogen peroxide, using the  $MeLeu$  and  $Me_2Asp$  salts of the referred anions, are presented and discussed in the third chapter. These compounds revealed to be efficient and selective catalysts in the alkane and alkene oxidation. The geraniol epoxidation occurred preferentially at the  $C_2-C_3$  bond, whereas cyclooctane gave rise to the corresponding ketone and hydroperoxide, with high selectivity. In the presence of the  $MeLeuPW_{11}Mn$  catalyst, a small enantiomeric excess was detected in the epoxidation of geraniol.

The ethylbenzene, indane and tetralin oxidation reactions were carried out in a homogeneous system using the TBA salts of the  $\text{Mn}^{\text{III}}$  and  $\text{Fe}^{\text{III}}$  mono-substituted heteropolyanions as catalysts. These salts were shown to be catalytically active, evidencing high selectivity for the corresponding ketone and, in the case of indane and ethylbenzene, also for the respective alkyl hydroperoxide. These results are described in the fourth chapter. In the fifth chapter, all the experimental details, including the methods of synthesis, the general oxidation reaction conditions, the equipment and the reagents used, are described.

<b>CAPÍTULO I — INTRODUÇÃO</b>	<b>3</b>
1.1 Considerações gerais	3
1.2 Polioxometalatos	4
1.2.1 Características estruturais	4
1.2.2 O anião de Keggin	6
1.2.3 Derivados do anião Keggin	8
1.3 Fenômeno catalítico	9
1.4 Catálise oxidativa	12
1.4.1 Oxidação com H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	14
1.5 Polioxotungstatos substituídos como catalisadores de oxidação	19
1.6 Estabilidade dos aniões de Keggin na presença de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	20
1.7 Referências	22
 <b>CAPÍTULO II — SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE NOVOS COMPLEXOS DE POLIOXOTUNGSTATOS COM CATIONES QUIRAIS</b>	 <b>29</b>
2.1 Considerações iniciais	29
2.2 Síntese e caracterização de complexos tipo [XW <sub>11</sub> M'(H <sub>2</sub> O)O <sub>39</sub> ] <sup>m-</sup> com S-leucinato de metilo e S-aspartato de dimetilo	33
2.2.1 Síntese de sais de MeLeu e Me <sub>2</sub> Asp do anião [XW <sub>11</sub> M'(H <sub>2</sub> O)O <sub>39</sub> ] <sup>m-</sup> onde X= P, Si e B e M'= Mn <sup>III</sup> e Fe <sup>III</sup>	34
2.2.2 Caracterização por IV dos sais de MeLeu e Me <sub>2</sub> Asp do anião [XW <sub>11</sub> M'(H <sub>2</sub> O)O <sub>39</sub> ] <sup>m-</sup> onde X= P, Si e B e M'= Mn <sup>III</sup> e Fe <sup>III</sup>	35
2.2.3 Caracterização por UV-Vis dos sais de MeLeu e Me <sub>2</sub> Asp do anião [XW <sub>11</sub> M'(H <sub>2</sub> O)O <sub>39</sub> ] <sup>m-</sup> onde X= P, Si e B e M'= Mn <sup>III</sup> e Fe <sup>III</sup>	40
2.2.4 Caracterização por análise termogravimétrica e elementar dos sais de MeLeu e Me <sub>2</sub> Asp do anião [XW <sub>11</sub> M'(H <sub>2</sub> O)O <sub>39</sub> ] <sup>m-</sup> onde X= P, Si e B e M'= Mn <sup>III</sup> e Fe <sup>III</sup>	42
2.3. Considerações finais	45

2.4 Referências	45
 <b>CAPÍTULO III — POLIOXOTUNGSTATOS COM CATIÕES QUIRAIS NA OXIDAÇÃO CATALÍTICA DE COMPOSTOS ORGÂNICOS COM PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO</b>	 51
3.1 Considerações gerais	51
3.2 Oxidação de ciclooctano	52
3.3 Oxidação de geraniol	62
3.4 Considerações finais	71
3.5 Referências	72
 <b>CAPÍTULO IV — OXIDAÇÃO DE ALQUIL E CICLOALQUILBENZENOS CATALISADA POR POLIOXOTUNGSTATOS</b>	 77
4.1 Considerações iniciais	77
4.2 Oxidação de etilbenzeno	78
4.3 Oxidação de indano e tetralina	90
4.3.1 Oxidação do indano	91
4.3.2 Oxidação da tetralina	99
4.4 Considerações finais	102
4.5 Referências	103
 <b>CAPÍTULO V — PARTE EXPERIMENTAL</b>	 109
5.1 Síntese de novos complexos de polioxotungstos com catiões quirais	109
5.1.1 Síntese de $(\text{MeLeu})_3\text{HPW}_{11}\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})\text{O}_{39} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ e $(\text{Me}_2\text{Asp})_4\text{PW}_{11}\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})\text{O}_{39} \cdot \text{H}_2\text{O}$	110
5.1.2 Síntese de $(\text{MeLeu})_5\text{SiW}_{11}\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})\text{O}_{39} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	111
5.1.3 Síntese de $(\text{MeLeu})_4\text{H}_2\text{BW}_{11}\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})\text{O}_{39} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ e $(\text{Me}_2\text{Asp})_6\text{BW}_{11}\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})\text{O}_{39} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	112



5.1.4 Síntese de $(\text{MeLeu})_4\text{PW}_{11}\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})\text{O}_{39}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ e $(\text{Me}_2\text{Asp})_4\text{PW}_{11}\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})\text{O}_{39}\cdot \text{H}_2\text{O}$	113
5.1.5 Síntese de $(\text{MeLeu})_6\text{BW}_{11}\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})\text{O}_{39}\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ e $(\text{Me}_2\text{Asp})_6\text{BW}_{11}\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})\text{O}_{39}\cdot \text{H}_2\text{O}$	114
5.1.6 Síntese de $(\text{MeLeu})_4\text{HSiW}_{11}\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})\text{O}_{39}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$	115
5.2 Estudos catalíticos	115
5.2.1 Programas de temperatura dos cromatógrafos de gás	116
5.2.2 Reacções de oxidação	118
5.2.2.1 Oxidação de ciclooctano	118
5.2.2.2 Oxidação do geraniol	119
5.2.2.2.1 Separação do 2,3-epoxigeraniol	119
5.2.2.3 Oxidação do etilbenzeno	120
5.2.2.4 Oxidação do indano	121
5.2.2.5 Oxidação da tetralina	122
5.2.3 Quantificação do $\text{H}_2\text{O}_2$	122
5.3 Instrumentação e Métodos	124
5.4 Referências	124



## ABREVIATURAS

BHT	2,6-di- <i>t</i> -butil-4-metilfenol
GC	Cromatografia Gasosa
GC-MS	Cromatografia Gasosa-Espectrometria de Massa
h	Horas
IV	Infravermelho
L	Ligando
min	Minutos
MeLeu	Catão derivado do <i>S</i> -leucinato de metilo
Me <sub>2</sub> Asp	Catão derivado do <i>S</i> -aspartato de dimetilo
PhIO	Iodosilbenzeno
PPh <sub>3</sub>	Trifenilfosfina
POM(s)	Polioxometalato(s), polioxotungstato(s)
ppm	Partes por milhão
RMN	Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear
TBA	Tetra- <i>n</i> -butiamónio [N(C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>4</sub> ]
TOF	Frequência do número de turnover
TON	Número de turnover
t <sub>r</sub>	Tempo de Retenção
t	Tempo
UV-Vis	Ultravioleta-Visível
XW <sub>12</sub>	Anião de Keggin [XW <sub>12</sub> O <sub>40</sub> ] <sup>n-</sup> , X= P, Si, B, etc.
XW <sub>11</sub>	Anião de Keggin lacunar [XW <sub>11</sub> O <sub>39</sub> ] <sup>(n+4)-</sup> , X= P, Si, B, etc.
XW <sub>11</sub> M'	Anião de Keggin mono-substituído [XW <sub>11</sub> M'(H <sub>2</sub> O)O <sub>39</sub> ] <sup>m-</sup> , X= P, Si e B e M'= Fe e Mn
δ	Desvio químico
λ	Comprimento de onda



# CAPÍTULO I

---

## Introdução



### INTRODUÇÃO

#### 1.1 CONSIDERAÇÕES GERAIS

As últimas décadas testemunharam o crescente interesse no uso dos polioxometalatos (POMs) na oxidação catalítica de compostos orgânicos. A utilização dos polioxometalatos em catálise oxidativa advém, nomeadamente, da sua estabilidade térmica na presença de oxigénio, sendo frequentemente estáveis acima de 350 °C. Esta particularidade leva não só ao uso dos polioxometalatos em reacções em fase líquida na presença de oxigénio, mas sobretudo à sua aplicação em reacções de oxidação de hidrocarbonetos em fase gasosa com oxigénio e a temperaturas elevadas [1]. Outra particularidade é a sua estabilidade à oxidação. De facto, a natureza inorgânica dos polioxometalatos, associada à presença de metais em estados de oxidação elevados, levou à suposição da sua estabilidade oxidativa intrínseca.

Desde 1991, altura em que Griffith [2] publicou um artigo de revisão sobre o uso de polioxometalatos como catalisadores em reacções de oxidação em fase homogénea, até aos dias de hoje, tem-se assistido a um notável crescimento do número de publicações respeitantes às várias aplicações dos POMs, como se pode verificar pela consulta da obra *Polyoxometalate Chemistry: From Topology via Self-Assembly to Applications* [3], dos artigos de revisão de um número temático do *Chemical Reviews* [4] e dos artigos de uma edição especial do *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* [5], todos sobre polioxometalatos.

No trabalho desenvolvido nesta dissertação foram estudadas as potencialidades catalíticas de alguns polioxometalatos com tungsténio denominados então como polioxotungstatos. Os polioxotungstatos estudados incluíam metais de transição, nomeadamente Fe<sup>III</sup> e Mn<sup>III</sup>. Os substratos seleccionados permitiram-nos avaliar as potencialidades deste tipo de catalisadores inorgânicos na epoxidação de alcenos, na oxidação de cicloalcanos, alquilbenzenos e cicloalquilbenzenos pelo peróxido de hidrogénio num sistema homogéneo. Neste capítulo procura-se fazer uma

abordagem aos polioxometalatos e ao uso dos polioxotungstatos na catálise oxidativa com peróxido de hidrogénio. Pretende-se também fazer uma abordagem sucinta ao fenómeno da catálise, nomeadamente à catálise oxidativa e ao uso do peróxido de hidrogénio como oxidante.

## 1.2 POLIOXOMETALATOS

Os polioxometalatos de fórmula geral  $[M_xO_y]^{m-}$  ou  $[X_zM_xO_y]^{n-}$ ,  $z \leq x$ ,  $M = Mo, W, V, Nb, Ta$  e  $X =$  elemento do bloco  $d$  ou  $p$ , são aniões que se caracterizam como agregados obtidos a partir da condensação de poliedros metal-oxigénio,  $MO_x$  [6,7]. Polioxometalatos são também os compostos que contêm estes aniões.

São notórios alguns acontecimentos históricos que marcam o reconhecimento dos polioxometalatos, sendo de salientar que em 1826 Berzelius verificou que ao acidificar uma solução contendo molibdato e fosfato de amónio se observava a formação de um precipitado amarelo cristalino. Este foi o primeiro exemplo de um composto com um heteropolioxometalato, que hoje se reconhece como o ião fosfomolibdato  $[PMo_{12}O_{40}]^{3-}$ . Cem anos mais tarde, Keggin determinou, por difracção de raios X, a estrutura de um composto com o anião análogo  $[PW_{12}O_{40}]^{3-}$  [8]. Actualmente dá-se o nome deste autor a uma família de aniões  $[XM_{12}O_{40}]^{n-}$ , onde  $X = P, Si, B$ , etc..

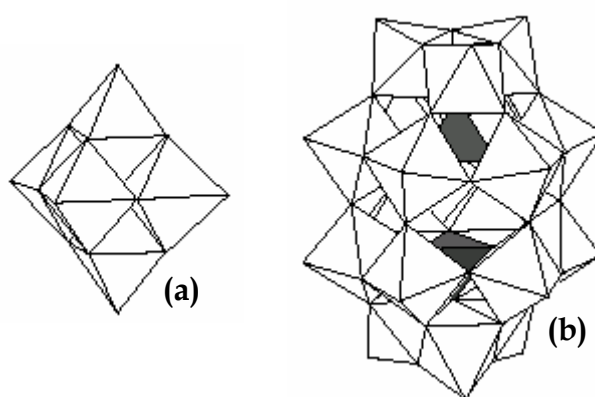
### 1.2.1 CARACTERÍSTICAS ESTRUTURAIS

Dentro da classe dos polioxometalatos consideram-se duas famílias representativas, os isopolianiões ( $[M_xO_y]^{m-}$ ) e os heteropolianiões ( $[X_zM_xO_y]^{n-}$ ). Os isopolianiões são aniões constituídos por dois tipos de elementos: o oxigénio e um elemento metálico  $M$  do grupo 5 ou 6 da tabela periódica. Estes elementos combinam carga e raio iónico apropriados com orbitais  $d$  vazias para a ligação



$\pi$ M-O. Nos heteropolianiões aparece incorporado outro elemento, o heteroátomo X, podendo haver um ou mais heteroátomos. O heteroátomo primário é imprescindível para a manutenção da estrutura básica do heteropolianião, não pode ser removido, sem destruir o anião. O heteroátomo secundário pode ser libertado do heteropolianião, deixando uma sub-unidade polioxoaniônica estável [6,7]. Os heteroátomos podem pertencer a quase todos os grupos da tabela periódica.

Os aniões polioxometalato apresentam, tipicamente, estruturas organizadas em unidades discretas resultantes da agregação de poliedros partilhando entre si vértices e arestas (Figura 1.1). A forte polarização dos átomos de oxigénio terminais em relação ao interior do polioxoanião (devido à ligação  $\pi$ ), explica porque é que, uma vez formado o polioxoanião, o processo de polimerização não se estende com a formação de cadeias ou agregados, mas termina aí, com a obtenção de unidades discretas [9].



**Figura 1.1** Representação poliédrica da estrutura de alguns polioxometalatos. (a) anião de Lindqvist  $[M_6O_{19}]^{n-}$  (isopolianião) e (b) anião de Wells-Dawson  $[X_2M_{18}O_{62}]^{n-}$  (heteropolianião).

Os polioxometalatos apresentam um conjunto de propriedades interessantes. A sua dimensão iónica pode ser relativamente grande, tendo-se já isolado e caracterizado estruturalmente polioxometalatos com dimensões até  $\sim 4$  nm e as suas massas molares podem ir até  $\sim 40000$  g/mol [10,11]. São resistentes à degradação oxidativa e potenciais “armazenadores” de electrões, em virtude dos

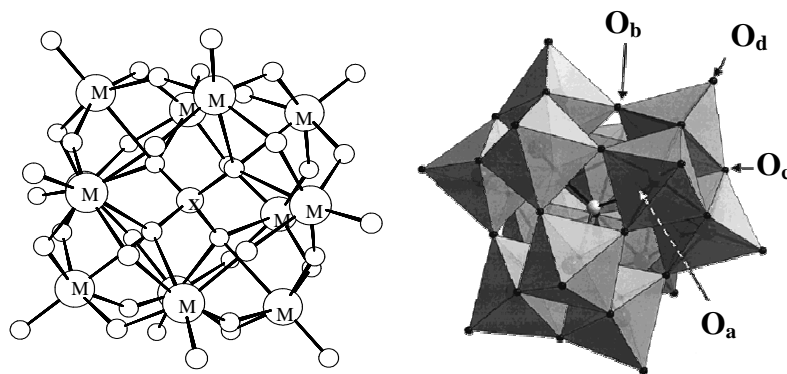
seus elementos constituintes fundamentais (Mo, W e V) estarem, em geral, no seu estado de oxidação mais elevado [6,7,9,12]. Apresentam ainda, geralmente, estabilidade térmica elevada [7,13]. A solubilidade dos sais de polioxoaniões é essencialmente determinada pelo contra-catião, uma vez que estes compostos possuem uma energia de rede baixa e a energia de solvatação do anião é igualmente baixa [9]. Assim, sais de  $K^+$ ,  $Na^+$  ou  $NH_4^+$  são solúveis em água; sais de tetra-*n*-butilamónio são solúveis nalguns solventes orgânicos polares, mas não em água. Sais com catiões surfactantes são solúveis em solventes orgânicos apolares e os ácidos são geralmente solúveis em água e numa grande gama de solventes orgânicos. Esta característica é importante, designadamente, para a realização de experiências de catálise em fase líquida.

Nesta dissertação vamos referir apenas os aniões de tipo Keggin, nomeadamente os aniões mono-substituídos por metais de transição e relacionados, já que foram estes os utilizados no trabalho experimental.

### 1.2.2 O ANIÃO DE KEGGIN

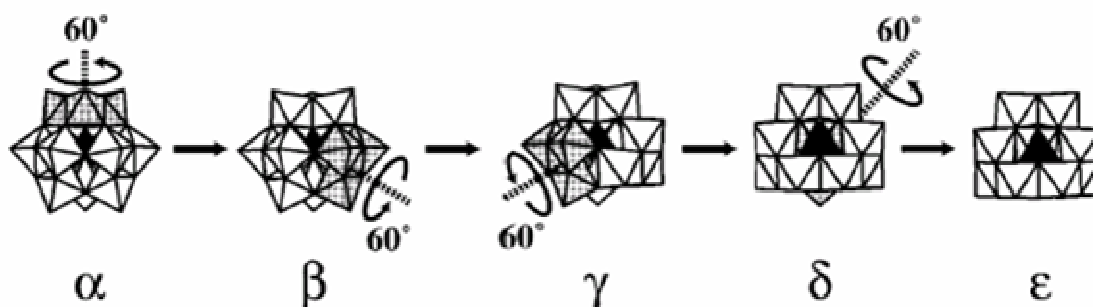
Os aniões de Keggin são heteropolianiões de fórmula geral  $[XM_{12}O_{40}]^{n-}$ , M= Mo ou W, cuja estrutura é representada na Figura 1.2.

Nesta estrutura o grupo central tetraédrico  $XO_4$  encontra-se rodeado por doze octaedros  $MO_6$ , que formam quatro grupos de três octaedros cada ( $M_3O_{13}$ ). Em cada grupo os octaedros  $MO_6$  partilham arestas. Verifica-se a partilha de vértices entre os vários grupos  $M_3O_{13}$  [6]. Podem assim identificar-se quatro tipos de átomos de oxigénio na estrutura (Figura 1.2): terminais ( $O_d$ ), ligados ao heteroátomo ( $O_a$ ), em vértices partilhados ( $O_b$ ) e em arestas partilhadas ( $O_c$ ).



**Figura 1.2** Estrutura do anião  $[XM_{12}O_{40}]^{n-}$ , com os quatro tipos de átomos de oxigênio em destaque.

À fórmula  $[XM_{12}O_{40}]^{n-}$  correspondem vários isómeros. A partir do anião de Keggin (Figura 1.2), designado por isómero  $\alpha$ , podem ser obtidos, por rotação de  $60^\circ$  de um grupo  $M_3O_{13}$ , os isómeros designados por  $\beta$ ,  $\gamma$ ,  $\delta$  e  $\epsilon$  (Figura 1.3).



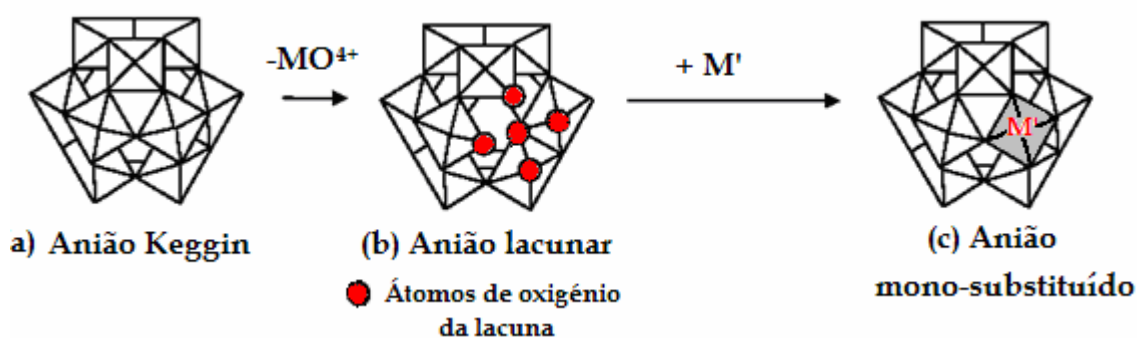
**Figura 1.3** Estrutura dos isómeros Keggin ( $\alpha$ - $\epsilon$ ), correspondente à rotação de  $60^\circ$  de cada uma das quatro unidades  $M_3O_{13}$  [6].

Observa-se que, no caso dos isómeros  $\epsilon$  os quatro grupos  $M_3O_{13}$  foram rodados [6]. Na realidade, embora nunca tenham sido observados os isómeros  $\delta$  e  $\epsilon$ , o isómero  $\beta$  já foi registado para algumas combinações de X e M, como em  $[SiM_{12}O_{40}]^{4-}$ ,  $[PM_{12}O_{40}]^{3-}$ , M= Mo e W [6,14] e o isómero  $\gamma$  em  $[SiW_{12}O_{40}]^{4-}$  [15]. O isómero  $\beta$  apresenta ligações W-O-W entre o grupo rodado e os outros com distâncias W...W mais curtas e ângulos W-O-W mais agudos, relativamente ao isómero  $\alpha$ . Deste modo, as repulsões colômbicas aumentam, devido à maior aproximação dos

centros metálicos, e as interações  $p\pi-d\pi$  são assim menos favoráveis [3]. O resultado é que o isómero  $\beta$  é menos estável do que o isómero  $\alpha$ . As características referidas para o isómero  $\beta$  acentuam-se para os outros isómeros. Verifica-se um aumento do número de octaedros que compartilham arestas, na sequência  $\alpha \rightarrow \beta \rightarrow \gamma \rightarrow \delta \rightarrow \epsilon$ , o que implica maior instabilidade dos isómeros resultantes, devido ao aumento das repulsões colômbicas. Ao longo deste trabalho, dada a sua estabilidade, estudar-se-á apenas o isómero  $\alpha$ .

### 1.2.3 DERIVADOS DO ANIÃO KEGGIN

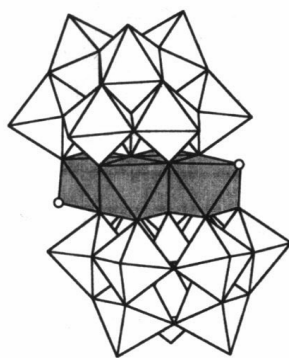
A partir do anião Keggin,  $[XM_{12}O_{40}]^{n-}$ , podem obter-se diversas estruturas lacunares, que se formam por remoção de um ou mais átomos M. O anião  $\alpha$ - $[XM_{11}O_{39}]^{m-}$  (monolacunar) resulta da remoção de um grupo  $MO^{4+}$  (um metal conjuntamente com o seu oxigénio terminal), originando uma lacuna com 5 átomos de oxigénio potencialmente coordenantes (Figura 1.4) [6].



**Figura 1.4** Representação poliédrica das várias estruturas do anião Keggin (a), anião monolacunar (b) e anião mono-substituído (c).

Os aniões lacunares reagem facilmente, na estequiometria molar de 1:1, com uma grande variedade de iões metálicos  $M'$  para formar complexos [16]. Muitas vezes a coordenação octaédrica do metal  $M'$  inserido na lacuna é completada com a adição

de um ligando monodentado L, sendo os mais comuns  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{OH}^-$ ,  $\text{O}^{2-}$ , ou uma amina, mas sendo conhecidos também complexos com ligandos organometálicos. Assim, podemos escrever a fórmula geral de um polioxoanião mono-substituído como  $[\text{XM}_{11}\text{M}'(\text{L})\text{O}_{39}]^{m-}$  (Figura 1.4 (c)) [6]. O catião metálico  $\text{M}'$  deve apresentar dimensões apropriadas para a ocupação da lacuna de forma a manter-se a estrutura do ião Keggin [6].  $\text{M}'$  é frequentemente um metal da primeira série de transição [16]. Sabe-se que, do polioxoanião Keggin, pode ser removido mais do que um átomo M. Por exemplo, o anião trilacunar  $[\text{XM}_9\text{O}_{34}]^{(n+6)-}$  resulta da remoção de três grupos  $\text{MO}^{4+}$  de três octaedros diferentes e de alguns átomos de oxigênio associados (fragmento  $\text{M}_3\text{O}_6^{6+}$ ) do anião Keggin. Estes aniões trilacunares, tal como o anião monolacunar, são potencialmente coordenantes, originando diversos complexos com catiões de metais de transição, nomeadamente aniões tri-substituídos de fórmula geral  $[\text{M}'_3(\text{H}_2\text{O})_3(\text{PW}_9\text{O}_{37})]^{6-}$  e aniões do tipo sanduíche como, por exemplo  $[\text{M}'_4(\text{H}_2\text{O})_2(\text{PW}_9\text{O}_{34})_2]^{10-}$  (Figura 1.5) [6].



**Figura 1.5** Representação poliédrica da estrutura de um anião do tipo sanduíche, de fórmula geral  $[\text{M}'_4(\text{H}_2\text{O})_2(\text{PW}_9\text{O}_{34})_2]^{10-}$  [6]

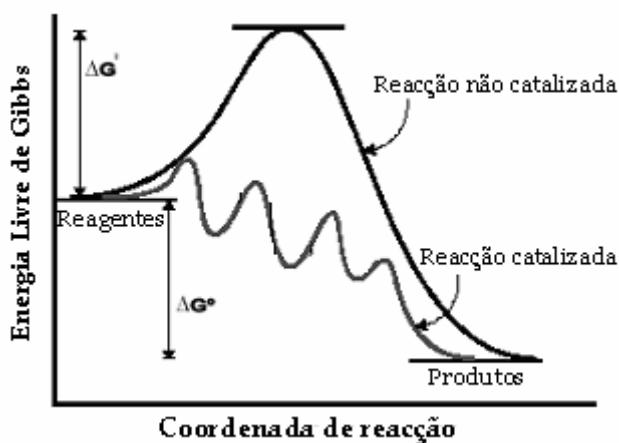
### 1.3 FENÓMENO CATALÍTICO

O termo catálise foi usado pela primeira vez em 1836 por Berzelius. Actualmente, a relevância da catálise está associada à sua grande utilização, tanto a nível

industrial como em química fina. Dependemos dela para produzir materiais como plásticos, combustível para os veículos, medicamentos, para remover os gases poluentes emitidos pelos motores e até mesmo o nosso organismo utiliza processos catalíticos no seu metabolismo.

Uma reacção catalítica é uma reacção da qual faz parte um catalisador. Um catalisador faz aumentar a velocidade de uma reacção sem nela se consumir. Um bom catalisador aumenta substancialmente a velocidade de uma reacção, embora presente em pequenas quantidades [17].

Um catalisador não aparece na equação estequiométrica da reacção global mas está directamente envolvido na conversão e aparece, quer nos passos mecanísticos individuais, quer nas leis de velocidade. O catalisador não altera a posição de equilíbrio da reacção. O Esquema 1.1 [17] ilustra o perfil de energia de uma reacção catalisada e de uma não catalisada. O efeito do catalisador deve-se ao facto de, na sua presença, os reagentes encontrarem um mecanismo de reacção de menor energia de activação. O mecanismo anterior continua a existir mas o novo mecanismo é cineticamente mais favorável.



Esquema 1.1

Havendo a possibilidade de reacções concorrentes, a escolha acertada do catalisador pode favorecer a obtenção dos produtos desejados. Muitas vezes, pequenas modificações na estrutura do catalisador podem ter influências notáveis

nos produtos obtidos. Esta é uma importante perspectiva em catálise: desenhar e modificar catalisadores para realizar reacções de forma selectiva [17].

Um bom catalisador deve possuir tanto uma elevada actividade como uma boa estabilidade no tempo. Uma medida da actividade do catalisador é obtida pela conversão de substrato, a uma determinada razão substrato/catalisador. A conversão é definida pela quantidade de substrato que reagiu a dividir pela quantidade inicial. A actividade ou eficiência do catalisador também pode ser medida pelo número de “turnover” (TON), que expressa a quantidade de substrato convertido por mole de catalisador [18]. Uma reacção catalítica também pode ser caracterizada pela frequência de “turnover” (TOF), isto é, a quantidade de substrato convertido, por mole de catalisador, por hora [18].

Uma característica importante de um processo catalítico é a selectividade, *S*, que reflecte a habilidade do catalisador para direccionar a conversão de um reagente por uma via específica. A selectividade é definida como a quantidade de um produto sobre a quantidade total de produtos. Quando a conversão é 100%, a selectividade de um produto é idêntica ao seu rendimento [18].

O emprego de processos catalíticos na indústria apresenta diversas vantagens [19]. A primeira, e sem dúvida a mais importante, é que, para muitas reacções químicas, mesmo sendo termodinamicamente favoráveis, o equilíbrio não se estabelece em tempo razoável, na ausência de catalisador. A segunda razão é que, mediante o emprego de catalisadores, podem realizar-se reacções em condições menos energéticas (a menor pressão e a menor temperatura), o que supõe um ganho de energia considerável. Para além disto, quando se trabalha a pressões e temperaturas menores, podem reduzir-se as reacções laterais ou secundárias e aumentar a selectividade. Finalmente, outro aspecto importante da catálise, é a excelente economia atómica que pode ser atingida em muitos processos catalíticos. Ou seja, a proporção de átomos de reagentes que é introduzida nos produtos é alta e, conseqüentemente, a quantidade de subprodutos formados tem pouco significado, conduzindo à redução do impacto ambiental e aos custos a ele associados.

## 1.4 CATÁLISE OXIDATIVA

As reacções de oxidação de compostos orgânicos são reacções de elevada importância. Incluem inúmeras áreas de aplicação como a farmacêutica, petrolífera, agroquímica e polímeros. A catálise, responsável pelo sucesso da indústria no século XX, será também neste novo século um processo de grande importância numa química mais “verde”. O desenvolvimento de novos produtos e processos químicos “amigos” do ambiente é de extrema importância, nomeadamente do ponto de vista económico [20,21].

As ligações C-H são das ligações químicas mais fortes e menos reactivas, permanecendo inertes perante um grande número de reagentes e condições reaccionais. A activação destas ligações constitui uma via alternativa para o acesso directo, a partir de alcanos, a uma grande variedade de produtos e de intermediários e consequente valorização de resíduos de hidrocarbonetos difíceis de degradar [22]. Embora a oxidação constitua, a nível industrial, o fulcro tecnológico para a transformação de grande quantidade de reagentes químicos, nomeadamente hidrocarbonetos, em produtos de utilidade com estados de oxidação elevados, como epóxidos, dióis, álcoois e compostos carbonílicos, ela pode corresponder, no fundo, a transformações problemáticas, devido aos baixos valores de selectividade e à elevada produção de desperdícios que pode apresentar. Seria ideal que os processos usados apresentassem os seguintes requisitos: baixo custo, utilização de reagentes renováveis, formação dos produtos desejados com rendimento quantitativo e 100% de economia atómica. Obviamente, muito poucas transformações químicas conhecidas satisfazem todos estes critérios. Desta maneira, o desenvolvimento de sistemas “amigos” do ambiente e que utilizem metodologias de síntese limpas tem sido a principal meta da investigação recente.

Esta importante tendência actual conduz à necessidade de utilização de oxidantes e catalisadores “amigos” do ambiente. É interessante notar que, muitas vezes, o “valor” de um catalisador de oxidação é avaliado apenas pela selectividade



(regio-, quimio- e estereosseletividade) que apresenta para determinado produto. Contudo, a selectividade é apenas uma questão importante, entre outras, que determinam a utilidade do catalisador. Beller [23] refere que os químicos orgânicos devem ter mais atenção a questões como produtividade, actividade e reciclagem do catalisador, uma vez que são factores chave para a aplicabilidade do processo a nível industrial.

Os requisitos básicos de um catalisador para reacções de oxidação podem resumir-se do seguinte modo: (a) o catalisador deve ser capaz de activar selectivamente o oxidante e/ou o substrato, (b) deve ser estável em condições fortemente oxidantes, (c) no caso de se pretender usar  $\text{H}_2\text{O}_2$ , o catalisador não deve catalisar a sua dismutação em água e oxigénio, (d) no caso de se usar o oxigénio, deve prevenir a auto-oxidação catalítica, não selectiva e (e) reciclar o catalisador deve ser um processo simples e quantitativo [24].

Em geral, a escolha do oxidante determina a extensão, a praticabilidade e a eficiência da reacção. Entre os vários oxidantes o oxigénio do ar é o reagente ideal para as reacções de oxidação. Todavia, o uso do ar ou do  $\text{O}_2$  puro é algumas vezes difícil de controlar e pode resultar em combustão, para além de as reacções com  $\text{O}_2$  apresentarem geralmente baixa selectividade. Por outro lado, muitas vezes apenas um dos átomos do  $\text{O}_2$  é utilizado produtivamente para oxidação (50% de eficiência atómica) [23]. Existe assim uma necessidade de desenvolver sistemas nos quais ambos os átomos do  $\text{O}_2$  sejam utilizados produtivamente. Apesar disto, o oxigénio é o agente oxidante mais interessante, uma vez que está facilmente disponível, é “amigo” do ambiente, limpo e barato. Os sistemas catalíticos que o aplicam são, portanto, sistemas muito atractivos, principalmente para a indústria.

O peróxido de hidrogénio é um oxidante “verde”, amigo do ambiente, e não produz desperdícios. O peróxido de hidrogénio oxida compostos orgânicos com 47% de eficiência e produz teoricamente apenas água como co-produto. Os custos associados aos equipamentos e material de partida, quando se emprega o peróxido de hidrogénio, podem ser vantajosos relativamente ao uso do oxigénio molecular [25]. Devido a estas propriedades, o peróxido de hidrogénio é

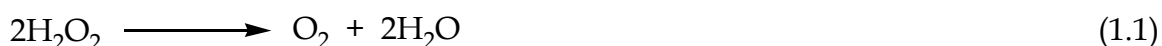
particularmente usado nas reacções de oxidação em fase líquida, nomeadamente em áreas como a farmacêutica, agroquímica e materiais. Contudo, existe uma recente tendência para o uso deste oxidante também para processos industriais de larga escala, por exemplo, a produção de óxido de propileno racémico [23].

Outros dadores de átomos de oxigénio, além dos referidos e também utilizados em catálise oxidativa, são o iodosilbenzeno (PhIO), o hidroperóxido de *t*-butilo (*t*-BuOOH), o monopersulfato (HSO<sub>5</sub><sup>-</sup>), o ozono (O<sub>3</sub>), entre outros [26]. O O<sub>3</sub> é um oxidante interessante do ponto de vista ambiental; contudo, é corrosivo, de armazenamento difícil e bastante dispendioso. Outro oxidante interessante é o iodosilbenzeno (PhIO) e os seus análogos, que levam a reacções bastante selectivas catalisadas por complexos metálicos, mas o seu custo é elevado.

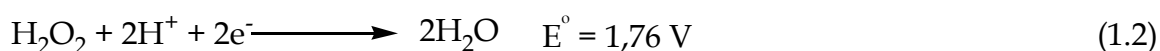
A utilização do peróxido de hidrogénio foi objecto de estudo nas reacções de oxidação realizadas e discutidas nesta tese. A seguir será feita uma abordagem ao uso do peróxido de hidrogénio, na oxidação de compostos orgânicos, nomeadamente de hidrocarbonetos. Estas reacções são o fundamento para a transformação destes compostos em produtos de maior valor comercial.

#### 1.4.1 OXIDAÇÃO COM H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

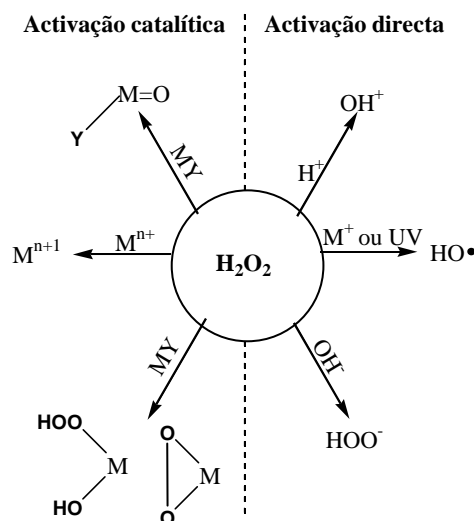
O peróxido de hidrogénio, usualmente comercializado em soluções aquosas diluídas, é termodinamicamente instável e decompõe-se lentamente em água e oxigénio (Equação 1.1). A decomposição depende da temperatura, do pH e da presença de impurezas como iões metálicos, óxidos ou hidróxidos metálicos. Porém, quando manuseado correctamente, o peróxido de hidrogénio é seguro, fácil de usar e apresenta, na embalagem comercial, uma velocidade de decomposição natural inferior a 1% ao ano [27].



A semi-reacção de redução correspondente ao  $\text{H}_2\text{O}_2$  (Equação 1.2) é uma indicação de que este é um bom agente oxidante [25]. Contudo, o peróxido de hidrogénio reage lentamente com substratos orgânicos, tais como olefinas, hidrocarbonetos aromáticos e alcanos. A baixa reactividade intrínseca associada ao  $\text{H}_2\text{O}_2$  pode tornar-se uma vantagem, já que ele pode ser activado selectivamente, de modo a realizar uma determinada reacção de oxidação.



O peróxido de hidrogénio pode ser usado para gerar substâncias com capacidades oxidantes, nomeadamente ácidos percarboxílicos, percarbonatos, persulfatos, etc. Esta característica é explorada em muitos sistemas oxidativos não catalíticos. No Esquema 1.2 [25] apresentam-se outras espécies oxidantes activas obtidas por activação catalítica ou derivadas directamente do peróxido de hidrogénio.



Esquema 1.2

O peróxido de hidrogénio é um bom agente oxidante, quer em meio ácido, quer em meio básico. Em meio alcalino gera a espécie  $\text{HO}_2^-$ , fortemente nucleofílica, e em meio fortemente ácido origina o equivalente a um catião  $\text{OH}^+$ , um poderoso

electrófilo. A partir do peróxido de hidrogénio, por via fotoquímica ou na presença de catiões metálicos como, por exemplo, Fe(II) ou Ti(III), formam-se radicais HO•. Esta é a base do sistema de Fenton, uma via geradora de radicais HO• altamente reactivos. Contudo, este sistema apresenta baixa selectividade [25].

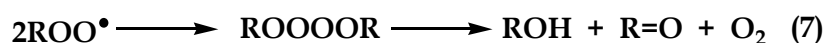
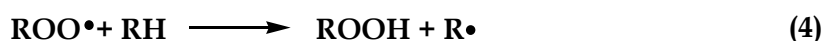
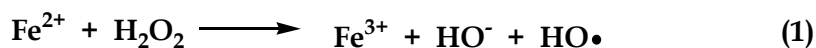
A activação catalítica pode envolver a reacção do peróxido de hidrogénio com metais capazes de gerar complexos metálicos com grupos peroxo ou hidropoxo. O peróxido de hidrogénio também pode ser usado como dador de átomos de oxigénio na produção de complexos oxometálicos altamente reactivos [28,29], sendo estes complexos que actuam como oxidantes. A sua redução completa o ciclo catalítico.

A oxidação de compostos orgânicos pelo peróxido de hidrogénio, como hidrocarbonetos, ácidos carboxílicos, álcoois e éteres, são exemplos clássicos onde a activação do H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> é essencial. Isto porque tais compostos não apresentam um “sitio” nucleofílico, ou outro, que possa reagir, em condições suaves, com o H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

Em 1894, Fenton descreveu que sais de ferro(II) eram capazes de oxidar o ácido maleico na presença de peróxido de hidrogénio [30]. Mais tarde, Haber e Weiss sugeriram que se formavam radicais hidroxilo no sistema, sendo estas efectivamente as espécies oxidantes [31].

No Esquema 1.3 apresenta-se um dos mecanismos aceites para descrever a oxidação de alcanos [25]. O processo inicia-se pela formação de um radical hidroxilo, devido à reacção do peróxido de hidrogénio com o ferro(II) (Equação 1); na presença de um substrato R-H, o radical hidroxilo induz a formação de um outro radical, R• (Equação 2), o qual reage com o oxigénio molecular, promovendo a formação de um radical alquilperóxido (Equação 3). Os hidroperóxidos de alquilo formam-se a partir dos respectivos radicais alquilperóxido por três possíveis processos diferentes (Equação 4-6) [32]. Além disso, podem ocorrer outras reacções resultantes da interacção entre duas moléculas de ROO• originando o correspondente álcool e cetona (Equação 7).

Como consequência da elevada reactividade dos radicais hidroxilo formados (aprox.  $10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ ), o sistema de Fenton torna-se pouco selectivo.



Esquema 1.3

No que diz respeito à oxidação catalítica de alcenos, esta pode seguir por dois mecanismos: oxidação alílica ou adição 1,2 à dupla ligação que conduz, em muitos casos, à epoxidação.

A oxidação alílica é um processo radicalar que parece ocorrer predominantemente quando a espécie metálica cataliticamente activa se encontra em baixo estado de oxidação. Por outro lado, as reacções de adição 1,2 à dupla ligação, com consequente formação de epóxidos, são mais frequentes quando estão presentes espécies metal-oxo, com o metal num estado de oxidação elevado [33]. A ocorrência de um ou outro mecanismo depende não somente da natureza do metal e do seu estado de oxidação, mas também da estrutura do alceno e da possibilidade deste formar radicais alílicos [33].

Na epoxidação o processo de transferência de oxigénio do oxidante para um alceno pode ocorrer via uma espécie peroxo- ou oxometálica. Nesta categoria de reacções, a espécie oxidante activa são peroxo- ou oxocomplexos gerados a partir da reacção dos metais com peróxido de hidrogénio (Esquema 1.2). Vários tipos de mecanismos têm sido propostos para a transferência do oxigénio para o alceno, a

partir da ligação metal-oxo. A primeira aproximação é uma interacção simétrica e conjunta do alceno com o oxigénio do complexo metal-oxo, mantendo a estereoquímica do alceno, enquanto que a segunda aproximação é uma interacção de somente um dos carbonos do alceno com o oxigénio do complexo oxo. Por último pode observar-se a reacção de adição onde o epóxido é formado por eliminação redutiva [18].

Um exemplo de espécies peroxometálicas é o complexo Venturello (Figura 1.6). O anião Venturello  $\{\text{PO}_4[\text{W}(\text{O})(\text{O}_2)_2]_4\}^{3-}$  [34,35,36] foi sintetizado sob a forma de sal de tetra-alquilamónio (Equação 1.3). Demonstrou ser um catalisador activo em reacções de epoxidação e hidroxilação de alcenos, em sistemas bifásicos, utilizando o peróxido de hidrogénio [34].

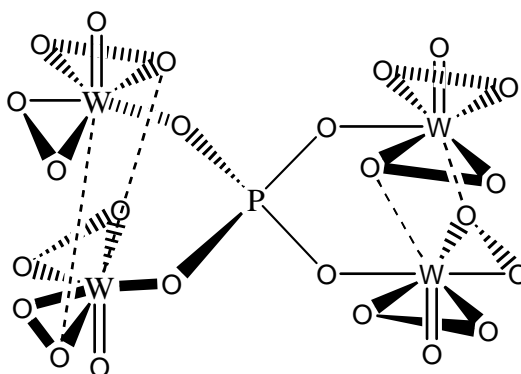
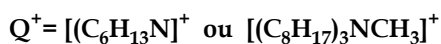
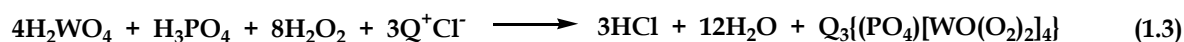


Figura 1.6 Complexo Venturello [34].

## 1.5 POLIOXOTUNGSTATOS SUBSTITUÍDOS COMO CATALISADORES DE OXIDAÇÃO

Ao longo dos últimos anos foram publicados alguns trabalhos sobre a utilização de polioxometalatos como catalisadores de oxidação, quer em meios homogêneos, quer heterogêneos. Diversos oxidantes, incluindo peróxido de hidrogénio e outros dadores de átomos de oxigénio, foram utilizados na oxidação de compostos orgânicos na presença de polioxometalatos [28,37,38,39,40,41,42].

Os polixotungstatos mono-substituídos por metais de transição foram usados em catálise oxidativa, pela primeira vez, por Hill e Brown [43], que utilizaram iodosilarenos para oxidar alcenos na presença de polianiões mono-substituídos  $[PW_{11}M'(H_2O)O_{39}]^{m-}$ , sendo  $M' = Fe^{III}$ ,  $Cu^{II}$ ,  $Co^{II}$  e  $Mn^{II}$ . Desde este trabalho, surgiram diversas publicações sobre a oxidação de várias classes de compostos, incluindo alcanos e alcenos, em sistemas monofásicos ou bifásicos, usando polixotungstatos mono-substituídos como catalisadores [28,44]. Outros estudos referem a utilização de diferentes polixotungstatos com metais de transição. De entre os trabalhos mais recentes podemos citar os de Mizuno, que usou polioxotungstatos do tipo Keggin di-substituídos por ferro na oxidação de alcanos [45,46,47,48] e os de Neumann, referentes à oxidação de álcoois alílicos na presença de polioxometalatos do tipo sanduíche [49,50,51,52,53].

No nosso grupo de investigação, nestes últimos anos, também têm sido testadas as potencialidades catalíticas de alguns polioxometalatos substituídos por metais de transição, com vários substratos orgânicos. As reacções são realizadas em acetonitrilo, utilizando o peróxido de hidrogénio como agente oxidante [54,55,56,57,58,59].

Nos capítulos 3 e 4 faz-se uma breve revisão bibliográfica dos estudos referentes à oxidação dos substratos usados neste trabalho. As estabilidades oxidativa e térmica dos polioxometalatos são de extrema importância para o seu desenvolvimento e aplicação em catálise oxidativa.

Em comum com outros complexos de metais de transição, também os polioxotungstatos mono-substituídos podem catalisar a dismutação do peróxido de hidrogénio (Equação 1.1) [60]. Kuznetsova [61] estudou a decomposição do peróxido de hidrogénio catalisada por polianiões mono-substituídos por metais de transição, em solução de acetonitrilo, e dividiu-os em três grupos: (a) os que decompõem rapidamente o peróxido de hidrogénio ( $\text{Co}^{\text{II}}$ ,  $\text{Cu}^{\text{II}}$  e  $\text{Ru}^{\text{II}}$ ), (b) os que apresentam valores de decomposição moderada ( $\text{Mn}^{\text{II}}$ ,  $\text{Fe}^{\text{III}}$  e  $\text{Cr}^{\text{III}}$ ) e (c) os que praticamente não o decompõem ( $\text{Ni}^{\text{II}}$  e  $\text{Ti}^{\text{IV}}$ ).

Os compostos com os aniões  $[\text{Fe}_4(\text{PW}_9\text{O}_{34})_2]^{10-}$  demonstraram não decompor o peróxido de hidrogénio e revelaram, actividade catalítica elevada em acetonitrilo [62]. Contudo, Neumann deparou-se com melhores resultados catalíticos e de estabilidade do peróxido de hidrogénio ao estudar os aniões do tipo sanduíche  $[(\text{WZnMn}^{\text{II}})_2(\text{PW}_9\text{O}_{34})_2]^{12-}$  e  $[(\text{WZnRh}^{\text{III}})_2(\text{PW}_9\text{O}_{34})_2]^{10-}$  [63,64,65].

## 1.6 ESTABILIDADE DOS ANIÕES DE KEGGIN NA PRESENÇA DE PERÓXIDO DE HIDROGÉNIO

O estudo da estabilidade dos catalisadores em condições semelhantes ao meio reaccional catalítico é importante, na medida em que permite conhecer se o complexo de partida é o catalisador activo da reacção, ou apenas um precursor do catalisador activo.

No início dos anos 90 alguns investigadores [66,67] estudaram a estabilidade do anião de Keggin  $[\text{XW}_{12}\text{O}_{40}]^n$ ,  $\text{X} = \text{P}$  e  $\text{Si}$ , em solução aquosa, na presença de peróxido de hidrogénio. Neste sentido, os investigadores estudaram a reacção de epoxidação do 1-octeno, num sistema bifásico de  $\text{H}_2\text{O}/\text{CHCl}_3$ , usando os aniões de Keggin como catalisadores e o peróxido de hidrogénio como agente oxidante. Observaram que apenas o polianião com  $\text{X} = \text{P}$  apresentava actividade catalítica quando era previamente adicionado à solução aquosa de peróxido de hidrogénio. Por espectroscopia de UV-Vis, Raman e RMN de  $^{31}\text{P}$  e  $^{183}\text{W}$  identificaram, nestas



soluções, diferentes tipos de peroxotungstatos obtidos pela reacção de  $[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$  com peróxido de hidrogénio: o conhecido complexo de Venturello  $\{\text{PO}_4[\text{W}(\text{O})(\text{O}_2)_2]_4\}^{3-}$ ,  $[\text{W}_2\text{O}_3(\text{O}_2)_4(\text{H}_2\text{O})_2]^{2-}$  e três peroxofosfotungstatos  $\text{PW}_n\text{O}_x$  com  $n=2, 3$  e  $4$  [66,67].

O anião de Keggin  $[\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}]^{4-}$  não demonstrou qualquer actividade catalítica e provou ser estável na presença de peróxido de hidrogénio.

Kuznetsova *et al.* verificaram que em solução de acetonitrilo o anião  $[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$ , na presença de peróxido de hidrogénio, não apresenta qualquer decomposição [61]. Kuznetsova e os seus colaboradores também estudaram a estabilidade de alguns dos fosfotungstatos mono-substituídos por metais de transição, na presença de peróxido de hidrogénio, em acetonitrilo. O anião  $[\text{PW}_{11}\text{Mn}^{\text{II}}(\text{H}_2\text{O})\text{O}_{39}]^{6-}$  na presença de peróxido de hidrogénio é oxidado a  $[\text{PW}_{11}\text{Mn}^{\text{III}}(\text{H}_2\text{O})\text{O}_{39}]^{5-}$ . Esta reacção é observada por espectroscopia do visível [61]. Também por esta técnica, estudaram a estabilidade de  $[\text{PW}_{11}\text{Fe}^{\text{II}}(\text{H}_2\text{O})\text{O}_{39}]^{5-}$  e para este anião observaram um aumento da absorvância na presença de peróxido de hidrogénio, obtendo-se o espectro inicial na ausência de peróxido de hidrogénio, após o oxidante ter sido completamente decomposto. Assim, os autores afirmam ocorrer a formação de um peroxocomplexo, resultante da interacção do anião com peróxido de hidrogénio, quando este ainda está presente em solução. O mesmo estudo também foi realizado com o anião  $[\text{PW}_{11}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{H}_2\text{O})\text{O}_{39}]^{4-}$  e os mesmos autores não observaram qualquer alteração do espectro electrónico na região do visível, causada pela presença de peróxido de hidrogénio [61].

No nosso grupo de investigação também foi estudada a estabilidade de diferentes fosfotungstatos e silicotungstatos de Keggin e substituídos por diferentes metais de transição, em solução de acetonitrilo, na presença de peróxido de hidrogénio e de diferentes conteúdos de água [57].

De uma forma geral, os silicotungstatos mostraram ser mais estáveis na presença de grandes excessos de  $\text{H}_2\text{O}_2$  ( $\text{H}_2\text{O}_2/\text{POM}=1300$ ), do que os fosfotungstatos.

O anião de Keggin  $\text{PW}_{12}$  decompõe-se facilmente em peroxocomplexos, em solução aquosa, na presença de peróxido de hidrogénio. No entanto, em solução

de acetonitrilo, a sua estabilidade foi observada na presença de grandes excessos de peróxido de hidrogénio ( $\text{H}_2\text{O}_2/\text{PW}_{12}= 1300$ ), quando o conteúdo de água é igual ou inferior a 60%.

Os aniões substituídos  $\text{PW}_{11}\text{Co}$  e  $\text{PW}_{11}\text{Mn}$  mostraram sofrer decomposição apenas na presença de grandes excessos de peróxido de hidrogénio, ou seja, para  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{POM}= 1300$ , com 30% de água. Nestes casos ocorreu a saída do metal de transição da estrutura do polianião e o único produto possível de ser identificado foi o  $[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$ . O anião  $\text{PW}_{11}\text{Zn}$  mostrou também perder a sua estabilidade, após 10 horas de reacção, na presença de conteúdos de água igual ou superior a 60%, quando o excesso de peróxido de hidrogénio é de 260. Nos produtos da sua decomposição identificou-se o peroxocomplexo  $\{\text{HPO}_4[\text{W}(\text{O})(\text{O}_2)_2]_2\}^{2-}$  e o ião fosfato não coordenado [57].

## 1.7 REFERÊNCIAS

- 1 Hill, C.L., em *Catalytic Oxidations with Hydrogen Peroxide as Oxidant: Introduction and Activation Principles*, Strukul, G., (Ed.), Kluwer, Dordrecht, 1992, Cap 8.
- 2 Griffith W.P., *Transition Met. Chem.*, **1991**, 16, 548.
- 3 Pope, M.T., Müller, A., (Eds.), *Polyoxometalate Chemistry, from Topology via Self-Assembly to Applications*, Kluwer, Dordrecht, 2001.
- 4 Hill, C.L., (Ed.), *Chem. Rev. (Polyoxometalates)*, **1998**, 98, 1-389.
- 5 Hill, C.L., (Ed.), *J. Mol. Catal. A: Chem. (Polyoxometalates in Catalysis)*, **1996**, 114, 1-365.
- 6 Pope, M.T., *Hetopoly and Isopoly Oxometalates*, Springer Velarg, **1983**.
- 7 Pope, M.T., Müller, A., *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **1991**, 30, 34.
- 8 Keggin, J.F., *Nature*, **1933**, 131, 908.
- 9 Baker, L.C.W., Glick, D.C., *Chem. Rev.*, **1998**, 98, 3.

- 10 Müller, A., Krickemeyer, E., Bogge, H., Schmidtman, M., Beugholt, C., Kogerler, P., Lu, C., *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **1998**, 37, 1220.
- 11 Müller, A., Peters, F., Pope, M.T., Gatteschi, D., *Chem. Rev.*, **1998**, 98, 239.
- 12 Müller, A., em *Polyoxometalate Molecular Science*, Nato ASI, Tenerife, Espanha, **2001**.
- 13 Gamelas, J.A., Cavaleiro, A.M.V., Cavaleiro, J.A.S., Pedrosa de Jesus, J.D., *Thermochim. Acta*, **1999**, 326, 165.
- 14 Himeno, S., Takamoto, M., Ueda, T., *J. Electroanal. Chem.*, **1999**, 465, 129.
- 15 Tézé, A., Canny, J., Gurban, L., Thouvenot, R., Hervé, G., *Inorg. Chem.*, **1996**, 35, 1001.
- 16 Cavaleiro, A.M.V., Pedrosa de Jesus, J.D., Nogueira, H.I.S., em *Metal Clusters in Chemistry*, Braunstein, P., Oro, L.A., Raithbay, P.R., (Eds), VCH, 1999.
- 17 Moyo, S.A., *Fundamentos y Aplicaciones de la Catálisis Homogénea* (CD-ROM), Oro, L.A. e Sola, E., (Eds.), CYTED, Ciencia y Tecnología para el Desarrollo, Zaragoza, 2000.
- 18 Sheldon, R.A., *Metalloporphyrins in Catalytic Oxidation*, Marcel Dekker, Inc., Nova Iorque, 1994.
- 19 Bayón, J.C., em *Fundamentos y Aplicaciones de la Catálisis Homogénea*, Oro, L.A., Sola, E., CYTED, Ciencia y Tecnología para el Desarrollo, Zaragoza, 2000.
- 20 Sheldon, R.A., *Chem. Ind.*, **1997**, 1, 12.
- 21 Clark, J.H., *Green Chem.*, **1999**, 1.
- 22 Romão, C.C., *Boletim da Sociedade Portuguesa de Química*, **1994**, 53,19.
- 23 Beller, M., *Adv. Synth. Catal.*, **2004**, 346, 107.
- 24 Neumann, R., *Transition Metals for Organic Synthesis*, Beller, M., Bolm, C. (Eds.), Wiley-VCH, Weinheim, **1998**, 2, 331.
- 25 Jones, C.W., *Applications of Hydrogen Peroxide and Derivatives*, The Royal Society of Chemistry, **1999**.

- 26 Hill, C.L., Khenkin, A.M., Weeks, M.S., Hou, Y., in *Catalytic Selective Oxidation*, Oyama, O.T., Hightower, J.W., (Eds.), ACS Symposium Series 523, Washington, 1993.
- 27 Wilson, S., *Chem. Ind.*, **1994**, 55.
- 28 Neumann, R.L., em *Progress in Inorganic Chemistry*, Karlin, K.D., (Ed.), John Wiley & Sons, **1998**, 47, 317.
- 29 Strukul, G., *Catalytic Oxidations with Hydrogen Peroxide as Oxidant*, Kluwer, Dordrecht, 1992.
- 30 Fenton, H.J.H., *J. Chem. Soc.*, **1894**, 65, 899.
- 31 Haber, F., Weiss, J.J., *Proc. Roy. Soc. London, Ser. A*, **1934**, 147, 332.
- 32 Walling, C., *Acc. Chem. Res.*, **1975**, 8, 125.
- 33 Sheldon, R.A., *J. Mol. Catal.*, **1983**, 20, 1.
- 34 Venturello, C., Aloisio, R., *J. Org., Chem.*, **1988**, 53, 1553.
- 35 Venturello, C., Ricci, M., *J. Org., Chem.*, **1986**, 51, 1599.
- 36 Venturello, C., Alneri, E., Ricci, M., *J. Org. Chem.*, **1983**, 48, 3831.
- 37 Okuhara, T., Mizuno, N., Misono, M., *Appl. Catal. A: Gen.*, **2001**, 222, 63.
- 38 Kuznetsova, L.I., Maksimov, G.M., Likholobov, V.A., *Kinet. Catal.*, **1999**, 40, 622.
- 39 Mizuno, N., Misono, M., *Chem. Rev.*, **1998**, 98, 199.
- 40 Kozhevnikov, I. V., *Chem. Rev.*, **1998**, 98, 171.
- 41 Shilov, A.E., Shul'pin, G.B., *Activation and Catalytic Reactions of Saturated Hydrocarbons in the Presence of Metal Complexes*, Kluwer, Academic Publishers, Dordrecht, Holanda, 2000.
- 42 Shilov, A.E., Shul'pin, G.B., *Chem. Rev.*, **1997**, 97, 2879.
- 43 Hill, C.L., Brown, R.B., *J. Am. Chem. Soc.*, **1986**, 108, 536.
- 44 Hill, C.L., Prosser-McCarthy C.M., *Coord. Chem. Rev.*, **1995**, 143, 407.
- 45 Mizuno, N., Nozaki, C., Kiyoto, I., Misono, M., *J. Am. Chem. Soc.*, **1998**, 120, 9267.
- 46 Mizuno, N., Kyoto, I., Nazaki, C., Misono, M., *J. Catal.*, **1999**, 181, 171.

- 47 Mizuno, N., Seki, Y., Nishiyama, Y., Kyoto, I., Misono, M., *J. Catal.*, **1999**, 184, 550.
- 48 Mizuno, N., Misono, M., Nishiyama, Y., Seki, Y., Kyoto, I., Nazaki, C., *Res. Chem. Inter.*, **2000**, 26, 193.
- 49 Neumann, R., Khenkin, A.M., *Inorg. Chem.*, **1995**, 34, 5753.
- 50 Daniel, B. R., Khenkin, A.M., Neumann, R., *Chem. Eur. J.*, **2000**, 20, 3722.
- 51 Adam, W., Alsters, P.L., Neumann, R., Möller, C.R.S., Rozner, S.D., Zhang, R., *J. Org. Chem.*, **2003**, 68, 1721.
- 52 Adam, W., Alsters, P.L., Neumann, R., Möller, C.R.S., Seebach, D., Beck, A.K., Zhang, R., *J. Org. Chem.*, **2003**, 68, 8222.
- 53 Rozner, S. D., Witte, P., Alsters, P.L., Neumann, R., *Adv. Synth. Catal.*, **2004**, 346, 339.
- 54 Simões, M.M.Q., Conceição, C.M.M., Gamelas, J.A.F., Domingues, P.M.D.N., Cavaleiro, A.M.V., Cavaleiro, J.A.S., Ferrer-Correia, A.J.V., Johnstone, R.A.W., *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **1999**, 144, 461.
- 55 Santos, I.C.M.S., Simões, M.M.Q., Pereira, M.M.M.S., Martins, R.R.L., Neves, M.G.P.M.S., Cavaleiro, J.A.S., Cavaleiro, A.M.V., *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **2003**, 195, 253.
- 56 Santos, I.C.M.S., Simões, M.M.Q., Neves, M.G.P.M.S., Cavaleiro, J.A.S., Cavaleiro, A.M.V., *Synlett*, **2003**, 11, 1643.
- 57 Balula, M.S.S., *Tese de Doutoramento*, Universidade de Aveiro, **2003**.
- 58 Simões, M.M.Q., Santos, I.C.M.S., Balula, M.S.S., Gamelas, J.A.F., Cavaleiro, A.M.V., Neves, M.G.P.M.S., Cavaleiro, J.A.S., *Catal. Today*, **2004**, 91, 211.
- 59 Balula, M.S.S., Santos, I.C.M.S., Simões, M.M.Q., Neves, M.G.P.M.S., Cavaleiro, J.A.S., Cavaleiro, A.M.V., *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **2004**, 222, 159.
- 60 Duncan, D.C., Chambers, R.C., Hecht, E., Hill, C.L., *J. Am. Chem. Soc.*, **1995**, 117, 681.
- 61 Kuznetsova, L.I., Detusheva, L.G., Kuznetsova, M.A., Fedotov, M.A., Likholobov, V.A., *Kinet. Catal.*, **1992**, 33, 415.

- 62 Khenkin, A.M., Hill, C.L., *Mendeleev Commun.*, **1993**, 140.
- 63 Neumann, R., Gara, M., *J. Am. Chem. Soc.*, **1994**, 116, 5509.
- 64 Neumann, R., Khenkin, A.M., *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **1996**, 114, 169.
- 65 Neumann, R., Gara, M., *J. Am. Chem. Soc.*, **1995**, 117, 5566.
- 66 Aubry, C., Chottard, G., Platzner, N., Brégeault, J., Thouvenot, R., Chauveau, F., Huet, C., Ledon, H., *Inorg. Chem.*, **1991**, 30, 4409.
- 67 Salles, L., Aubry, C., Thouvenot, R., Robert, F., Dorémieux-Morin, C., Chottard, G., Ledon, H., Jeannin, Y., Brégeault, J., *Inorg. Chem.*, **1994**, 33, 871.

# CAPÍTULO II

---

## **Síntese e Caracterização de Novos Complexos de Polioxotungstatos com Catiões Quirais**





## SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE NOVOS COMPLEXOS DE POLIOXOTUNGSTATOS COM CATIÕES QUIRAIS

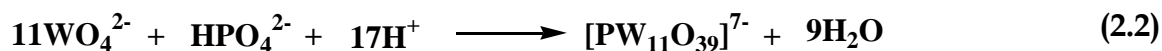
### 2.1 CONSIDERAÇÕES INICIAIS

A síntese de POMs teve grande desenvolvimento durante todo o século XX mas, dadas as dimensões e complexidade estrutural de muitos destes aniões, a sua caracterização apresentou grandes dificuldades até há relativamente pouco tempo. Hoje, com o desenvolvimento de novas técnicas instrumentais, já é possível obter uma informação estrutural mais precisa sobre esta família complexa de aniões.

Geralmente os POMs são preparados com base em reacções realizadas em soluções aquosas ou em solventes orgânicos (ou em misturas de solventes). Os polioxotungstatos do tipo Keggin são preparados por acidificação controlada de soluções aquosas que contêm o oxoanião simples  $\text{WO}_4^{2-}$  e espécies com o heteroátomo principal (por exemplo na forma de  $\text{HPO}_4^{2-}$ ,  $\text{SiO}_4^{2-}$ , etc) (Equação 2.1).



As espécies lacunares dos aniões Keggin podem ser obtidas por adição de soluções alcalinas a soluções aquosas contendo esses aniões ou por acidificação, a valores de pH definidos, de uma solução de tungstato e da espécie com o heteroátomo (Equação 2.2) [1,2].



Por outro lado, o anião lacunar pode transformar-se no anião Keggin, se o pH da solução for suficientemente ácido. Por exemplo, o anião lacunar  $[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}]^{7-}$  é estável entre pH 2 e 6, ocorrendo a sua transformação no anião de Keggin  $[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$ , por acidificação.

A estabilidade dos aniões Keggin lacunares em solução aquosa está dependente do heteroátomo primário, X, sendo normalmente estáveis entre pH 2 e 6. No caso do heteroátomo primário ser o boro, ao haver a alcalinização do anião de Keggin  $[\text{BW}_{12}\text{O}_{40}]^{5-}$  vai-se obter borato e ião tungstato, visto a alcalinização provocar uma degradação directa do composto [3,4,5,6].

Os aniões lacunares podem coordenar com catiões metálicos de tamanho adequado, originando novos iões de fórmula geral  $[\text{XM}_{11}\text{M}'(\text{H}_2\text{O})\text{O}_{39}]^{m-}$ . Conhece-se uma grande variedade destes iões, chamados aniões mono-substituídos, em que M' é um catião metálico de transição ou um metal do bloco *p* [7].

O intervalo de pH no qual os aniões substituídos,  $[\text{XM}_{11}\text{M}'(\text{H}_2\text{O})\text{O}_{39}]^{m-}$ , são estáveis, em solução aquosa, depende da natureza de X e de M e ainda do estado de oxidação deste último. Para valores de pH inferiores a 2 pode ocorrer a decomposição de  $[\text{XM}_{11}\text{M}'(\text{H}_2\text{O})\text{O}_{39}]^{m-}$  em  $[\text{XM}_{12}\text{O}_{40}]^{n-}$ , com libertação do metal M' da lacuna, enquanto para valores de pH superiores a 9 ocorre a destruição total da estrutura do anião substituído, com formação de  $\text{XO}_{n\text{P}^-}$  ou  $\text{X}(\text{OH})_n$ ,  $\text{M}(\text{OH})_m$  [5,6]. Por outro lado, se M' for trivalente, os aniões mono-substituídos,  $[\text{XW}_{11}\text{M}'(\text{H}_2\text{O})\text{O}_{39}]^{m-}$  têm tendência a ser mais estáveis do que se M' for divalente [6]. Devido a este facto, é possível preparar soluções mais ácidas quando se tem um heteroátomo secundário trivalente; por vezes, consegue-se mesmo obter os respectivos ácidos, compostos do tipo  $\text{H}_n[\text{XW}_{11}\text{M}'(\text{H}_2\text{O})\text{O}_{39}].x\text{H}_2\text{O}$ . Pode então dizer-se que a estabilidade destes compostos depende muito do heteroátomo secundário, para além da sua relação com o heteroátomo primário, e varia de caso para caso. São conhecidos vários métodos para a síntese dos sais de potássio dos heteropolitungstos mono-substituídos, uma vez que estes foram bastante estudados [5,6,8]. Os sais de potássio são, frequentemente, os precursores na síntese de compostos com outros contra-catiões, uma vez que o potássio é fácil de trocar.

Na síntese dos sais de potássio de  $[\text{XW}_{11}\text{M}'(\text{H}_2\text{O})\text{O}_{39}]^{m-}$ , com X não metálico [5,6,8], podem considerar-se os seguintes métodos:

- ⇒ **Método 1** - Isolamento do sal de potássio de  $XW_{11}$ , seguido da reacção, a quente, com uma solução contendo o catião metálico  $M'$  pretendido.
- ⇒ **Método 2** - A uma solução aquosa contendo o anião  $XW_{12}$  e o catião metálico pretendido, faz-se a adição de  $KHCO_3$ , lentamente, sob ebulição, até um valor de pH compatível com a conversão  $XW_{12} \rightarrow XW_{11}$ . O acerto do pH da solução é feito de acordo com X, utilizando-se por exemplo, os seguintes intervalos de pH [9,10]: X=P, pH=5,0-5,5; X=Si, pH=6,0; X=B, pH=6,0-6,5.
- ⇒ **Método 3** - Partindo de uma solução aquosa contendo o oxoanião de X e tungstato, na proporção molar de 1:11, respectivamente, faz-se a acidificação até ao valor de pH referido no método 2 e posteriormente adiciona-se uma solução contendo o catião metálico  $M'$  pretendido.

A obtenção do sal de potássio, em qualquer dos métodos, é feita por cristalização a baixas temperaturas, após adição de KCl, se necessário.

Os últimos 20 anos têm testemunhado o crescente interesse das propriedades biológicas dos polioxometalatos e a sua potencial aplicação na medicina [11]. Os polioxometalatos exibem actividade antiviral [12,13], bem como antitumoral [14,15] e antibiótica [16,17]. A possibilidade de coordenação de grupos orgânicos quirais com os polioxometalatos aumenta ainda, em grande número, a possibilidade de compostos com propriedades quirais disponíveis para aplicação como potenciais compostos modelo, no estudo de características como estabilidade e biodisponibilidade [11].

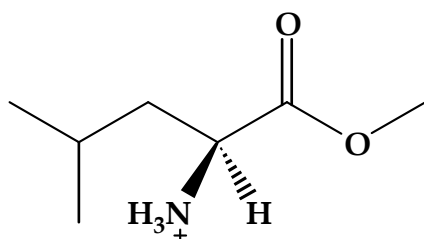
Nos últimos anos tem-se vindo a assistir à síntese de agregados de POMs com aminoácidos e péptidos. Os aminoácidos são as unidades básicas das moléculas biológicas e a sua interacção com o DNA é de extrema importância em bioquímica [18]. Apresentam-se como fonte quiral, solúveis em água e encontram-se comercialmente disponíveis numa grande variedade de formas, além de não apresentarem toxicidade. Analisando o conjunto de publicações referentes a compostos de heteropolianióes e aminoácidos verifica-se que os complexos mais

estudados utilizam, na sua grande maioria, os aniões do tipo Keggin com molibdénio, de fórmula  $[XMo_{12}O_{40}]^n$ , com  $X = P$  e  $Si$  [19,20,21,22]. Estes aniões são associados a catiões derivados de aminoácidos como a glicina, a lisina e a ornitina e a dipéptidos de glicina. No entanto, a referência à síntese de agregados de aminoácidos com polioxotungstatos é escassa [18,23]. No que diz respeito à síntese de compostos com outros aniões a literatura também é reduzida. São conhecidos, por exemplo, agregados de alanina com aniões do tipo sanduíche, de fórmula  $[Cu_4(H_2O_2)_2(AsW_9O_{34})_2]^{8-}$  [24].

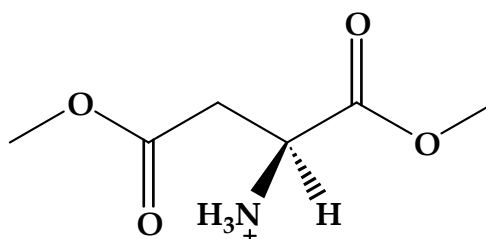
Além da interacção electrostática entre o polioxometalato e o aminoácido, como acabámos de ver nas referências citadas, também se tem assistido à funcionalização de polioxometalatos com aminoácidos. Kortz *et al.* estudaram uma larga família de polioxometalatos funcionalizados por diferentes aminoácidos: glicina,  $\beta$ -alanina, ácido 4-aminobutírico, L-alanina e L-lisina [25,26].

Encontra-se ainda na bibliografia referência à síntese de agregados de alanina, glicina e fenilalanina com aniões de Keggin  $[PMo_{12}O_{40}]^{4-}$ , publicadas na revista *Chemical Research in Chinese Universities* [27,28,29].

Até à data, não existe na literatura qualquer referência à síntese de agregados de polioxometalatos substituídos por metais de transição, com aminoácidos ou outros catiões quirais. Foi neste âmbito que surgiu a motivação para este trabalho, onde se poderá encontrar a metodologia para a síntese e caracterização de compostos resultantes dos catiões derivados de S-leucinato de metilo e S-aspartato de dimetilo e dos aniões de Keggin de fórmula geral  $[XW_{11}M'(H_2O)O_{39}]^m$ , onde  $X = P, Si$  e  $B$  e  $M' = Mn^{III}$  e  $Fe^{III}$ . Usaram-se as abreviaturas MeLeu e Me<sub>2</sub>Asp para designar os catiões obtidos por protonação dos grupos amínicos daqueles ésteres de aminoácidos (Esquema 2.1).



Catão derivado de  
S-leucinato de metilo (MeLeu)



Catão derivado de  
S-aspartato de dimetilo (Me<sub>2</sub>Asp)

Esquema 2.1

## 2.2 SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE COMPLEXOS DO TIPO $[XW_{11}M'(H_2O)O_{39}]^{m-}$ COM MELEU E ME<sub>2</sub>ASP

Neste trabalho preparou-se uma série de compostos de polioxotungstatos com catiões quirais (Tabela 2.1), que permitiram, nas fases seguintes, estudar a sua aplicação em catálise oxidativa. Nesta secção apresentam-se os aspectos relacionados com a síntese e caracterização dos compostos preparados. Esta discussão diz respeito aos compostos do tipo Keggin mono-substituídos por Mn<sup>III</sup> e Fe<sup>III</sup>, com catiões derivados de S-leucinato de metilo e S-aspartato de dimetilo.

A caracterização dos sais de MeLeu e Me<sub>2</sub>Asp dos aniões de Keggin mono-substituídos foi realizada por espectroscopia de absorção no IV, espectroscopia electrónica na região do ultravioleta-visível (UV-Vis), análise elementar e termogravimetria.

**Tabela 2.1** Lista dos compostos sintetizados e respectiva fórmula molecular, obtida por análise termogravimétrica e elementar e respectivas abreviaturas.

$\text{Mn}^{\text{III}}$	$\text{Fe}^{\text{III}}$
(MeLeu) <sub>4</sub> PW <sub>11</sub> Mn(H <sub>2</sub> O) <sub>39</sub> .2H <sub>2</sub> O ( <b>LeuPW<sub>11</sub>Mn</b> )	(MeLeu) <sub>3</sub> HPW <sub>11</sub> Fe(H <sub>2</sub> O) <sub>39</sub> .2H <sub>2</sub> O( <b>LeuPW<sub>11</sub>Fe</b> )
(Me <sub>2</sub> Asp) <sub>4</sub> PW <sub>11</sub> Mn(H <sub>2</sub> O) <sub>39</sub> .H <sub>2</sub> O ( <b>AspPW<sub>11</sub>Mn</b> )	(Me <sub>2</sub> Asp) <sub>4</sub> PW <sub>11</sub> Fe(H <sub>2</sub> O) <sub>39</sub> .H <sub>2</sub> O ( <b>AspPW<sub>11</sub>Fe</b> )
(MeLeu) <sub>6</sub> BW <sub>11</sub> Mn(H <sub>2</sub> O) <sub>39</sub> .5H <sub>2</sub> O ( <b>LeuBW<sub>11</sub>Mn</b> )	(MeLeu) <sub>4</sub> H <sub>2</sub> BW <sub>11</sub> Fe(H <sub>2</sub> O) <sub>39</sub> .3H <sub>2</sub> O( <b>LeuBW<sub>11</sub>Fe</b> )
(Me <sub>2</sub> Asp) <sub>6</sub> BW <sub>11</sub> Mn(H <sub>2</sub> O) <sub>39</sub> .H <sub>2</sub> O ( <b>AspBW<sub>11</sub>Mn</b> )	(Me <sub>2</sub> Asp) <sub>6</sub> BW <sub>11</sub> Fe(H <sub>2</sub> O) <sub>39</sub> .2H <sub>2</sub> O ( <b>AspBW<sub>11</sub>Fe</b> )
(MeLeu) <sub>4</sub> HSiW <sub>11</sub> Mn(H <sub>2</sub> O) <sub>39</sub> .2H <sub>2</sub> O( <b>LeuSiW<sub>11</sub>Mn</b> )	(MeLeu) <sub>5</sub> SiW <sub>11</sub> Fe(H <sub>2</sub> O) <sub>39</sub> .4H <sub>2</sub> O ( <b>LeuSiW<sub>11</sub>Fe</b> )

### 2.2.1 SÍNTESE DE SAIS DE MeLeu E Me<sub>2</sub>Asp DO ANIÃO [XW<sub>11</sub>M'(H<sub>2</sub>O)<sub>39</sub>]<sup>m-</sup> ONDE X= P, Si E B E M' = Mn<sup>III</sup> E Fe<sup>III</sup>

Para a síntese de cada um dos sais derivados dos catiões MeLeu e Me<sub>2</sub>Asp e dos aniões de Keggin do tipo XW<sub>11</sub>Mn, X= P, Si e B, procedeu-se do seguinte modo: uma solução aquosa contendo o oxoanião de X e tungstato, na proporção molar de 1:11, respectivamente, foi acidificada até ao valor de pH adequado. O valor de pH da solução depende essencialmente de X, como já foi referido anteriormente. À solução aquosa de [XW<sub>11</sub>O<sub>39</sub>]<sup>m-</sup> adicionou-se uma outra solução aquosa contendo o catião metálico, Mn<sup>2+</sup>, utilizando uma quantidade ligeiramente superior à proporção estequiométrica. A obtenção dos complexos XW<sub>11</sub>Mn, em que Mn aparece no estado de oxidação mais elevado (Mn<sup>+3</sup>), realizou-se através da oxidação com persulfato de potássio. A síntese dos agregados de MeLeu e Me<sub>2</sub>Asp dos respectivos aniões, resultou da junção do anião e do catião em solução aquosa ácida. Este processo revelou-se moroso, na medida em que a obtenção dos referidos compostos é feita por evaporação do solvente, à temperatura ambiente, requerendo aproximadamente duas semanas. Os sólidos obtidos apresentam coloração rosa-vinho, manifestando a cor associada à presença de Mn<sup>III</sup> nos aniões.

A síntese dos sais de MeLeu e Me<sub>2</sub>Asp dos aniões de Keggin do tipo XW<sub>11</sub>Fe, X= P, Si e B compreendeu várias etapas. Primeiro, prepararam-se os sais de potássio do anião lacunar, XW<sub>11</sub>. À solução aquosa do sal de potássio preparado, adicionou-se lentamente e com agitação uma solução aquosa contendo o catião Fe<sup>3+</sup> numa quantidade ligeiramente superior à estequiométrica. Posteriormente e a partir da solução aquosa do sal de potássio do anião XW<sub>11</sub>Fe em água, realizou-se a troca de K<sup>+</sup> para H<sup>+</sup>. A troca de catiões realizou-se fazendo passar a solução através de uma coluna de vidro contendo uma resina de troca catiónica na forma de H<sup>+</sup> a 2°C [30]. A troca catiónica foi controlada por espectroscopia de ultravioleta-visível. Recolheram-se pequenas porções de solução da coluna e analisaram-se por ultravioleta-visível, para o comprimento de onda máximo. Para X= Si estabeleceu-se um  $\lambda_{\text{máx.}}$  igual a 259 nm, para X= P e B o  $\lambda_{\text{máx.}}$  considerado foi igual a 255 nm. A precipitação dos sais de MeLeu e Me<sub>2</sub>Asp foi directa, através da simples junção da solução aquosa do sal na forma ácida do anião XW<sub>11</sub>Fe e da solução aquosa dos aminoácidos. Os sólidos obtidos têm cor amarela, apresentando a cor associada à presença de Fe<sup>III</sup> nos aniões.

### 2.2.2 CARACTERIZAÇÃO POR ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO NO IV DOS SAIS DE MeLeu E Me<sub>2</sub>Asp DOS ANIÕES [XW<sub>11</sub>M'(H<sub>2</sub>O)O<sub>39</sub>]<sup>m-</sup> ONDE X= P, SI E B E M'= Mn<sup>III</sup> E Fe<sup>III</sup>

Para todos os sais de MeLeu e Me<sub>2</sub>Asp dos aniões XW<sub>11</sub>Mn e XW<sub>11</sub>Fe, X= P, Si e B, foram registados os espectros de absorção no infravermelho e assinaladas as principais bandas de absorção. A correspondência entre as bandas atribuídas aos aniões e os respectivos modos de vibração foi feita com base na bibliografia [31,32,33,34,35,36,37] e para cada um dos compostos sintetizados, os valores apresentam-se na Tabela 2.2. A título comparativo incluem-se também os dados referentes aos sais de tetrabutylamónio (TBA) dos aniões estudados [38,39,40].

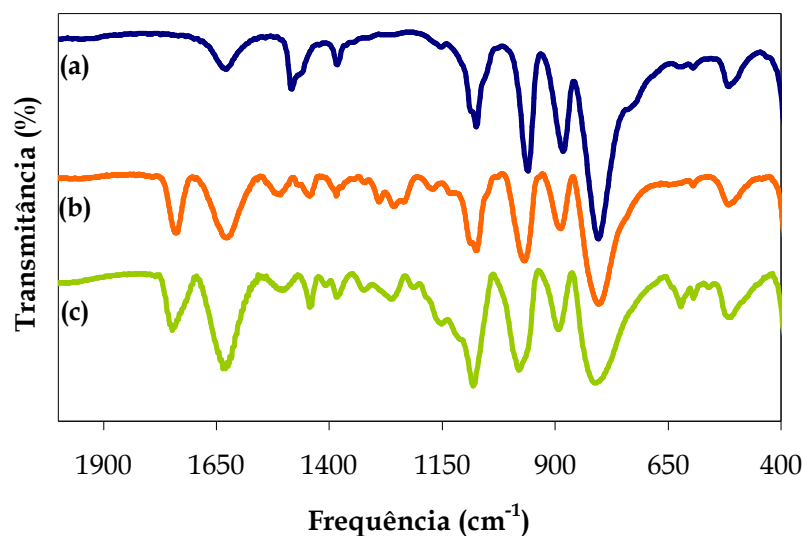
**Tabela 2.2** Bandas de absorção no IV ( $\text{cm}^{-1}$ ) relativas às vibrações dos complexos de  $\text{XW}_{11}\text{M}'$  ( $\text{X} = \text{P, Si e B}$  e  $\text{M}' = \text{Mn}^{\text{III}}$  e  $\text{Fe}^{\text{III}}$ ) na forma de sais de MeLeu, Me<sub>2</sub>Asp e TBA.

Composto	$\nu_{\text{as}}$ (X-O <sub>a</sub> )	$\nu_{\text{as}}$ (W-O <sub>d</sub> )	$\nu_{\text{as}}$ (W-O <sub>b</sub> -W)	$\nu_{\text{as}}$ (W-O <sub>c</sub> -W)
LeuPW <sub>11</sub> Fe	1076	963	882	801
LeuPW <sub>11</sub> Mn	1074 e 1086	962	881	804
AspPW <sub>11</sub> Fe	1076	963	882	801
AspPW <sub>11</sub> Mn	1074 e 1086	962	881	804
TBAPW <sub>11</sub> Fe	1076	963	882	801
TBAPW <sub>11</sub> Mn	1074 e 1086	962	881	804
LeuSiW <sub>11</sub> Fe	913 e 878*	960	913 e 878*	796 e 740*
LeuSiW <sub>11</sub> Mn	915 e 894*	960	915 e 894*	793
TBASiW <sub>11</sub> Fe	913 e 878*	960	913 e 878*	796 e 740*
TBASiW <sub>11</sub> Mn	915 e 894*	960	915 e 894*	793
LeuBW <sub>11</sub> Fe	901	957	901	825
LeuBW <sub>11</sub> Mn	895	951	895	823
AspBW <sub>11</sub> Fe	901	957	901	825
AspBW <sub>11</sub> Mn	895	951	895	823
TBABW <sub>11</sub> Fe	901	957	901	825
TBABW <sub>11</sub> Mn	895	951	895	823

\* Ombro

Nas Figuras 2.1 a 2.4 apresentam-se os espectros de absorção no infravermelho dos sais de MeLeu e Me<sub>2</sub>Asp dos aniões  $\text{XW}_{11}\text{M}'$ ,  $\text{X} = \text{P, Si e B}$  e  $\text{M}' = \text{Mn}$  e  $\text{Fe}$ , assim como os dos correspondentes sais de TBA. Os espectros de absorção no infravermelho destes compostos apresentam as bandas características dos heteropolitungstatos mono-substituídos e as bandas características dos cátions quirais.

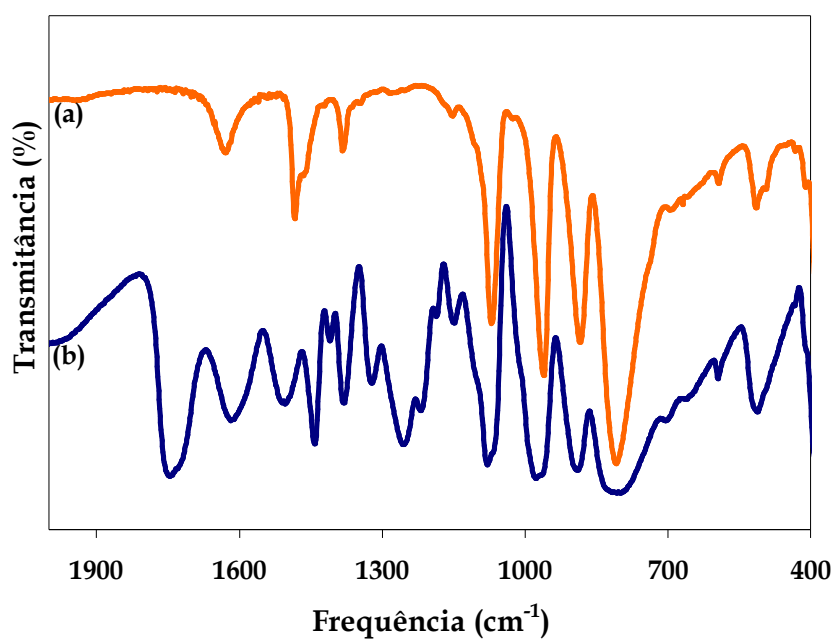




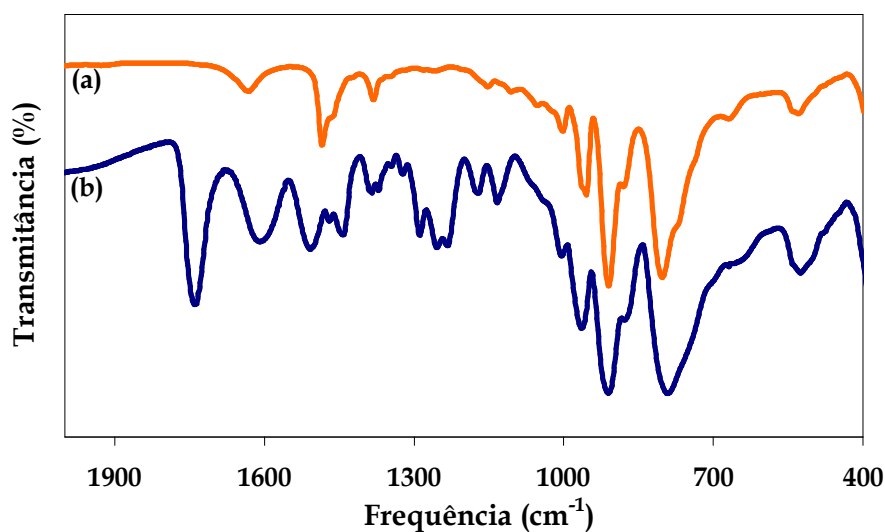
**Figura 2.1** Espectros de absorção no IV dos compostos (a) TBAPW<sub>11</sub>Mn, (b) LeuPW<sub>11</sub>Mn e (c) AspPW<sub>11</sub>Mn.

Os espectros de absorção no IV dos aniões mono-substituídos, na região de 600-1200 cm<sup>-1</sup>, apresentam um conjunto de bandas intensas correspondentes às vibrações de distensão assimétrica  $\nu_{as}(X-O_a)$ ,  $\nu_{as}(W-O_d)$ ,  $\nu_{as}(W-O_b-W)$  e  $\nu_{as}(W-O_c-W)$  [36,37]. As duas bandas correspondentes às vibrações  $\nu_{as}(W-O_b-W)$  e  $\nu_{as}(Si-O_a)$  apresentam o mesmo número de onda, uma vez que estas se encontram sobrepostas, originando uma banda larga. Esta banda aparece a um valor de frequência menor do que  $\nu_{as}(Si-O_a)$  no anião de Keggin, SiW<sub>12</sub>, e maior quando comparada com o anião lacunar SiW<sub>11</sub>.

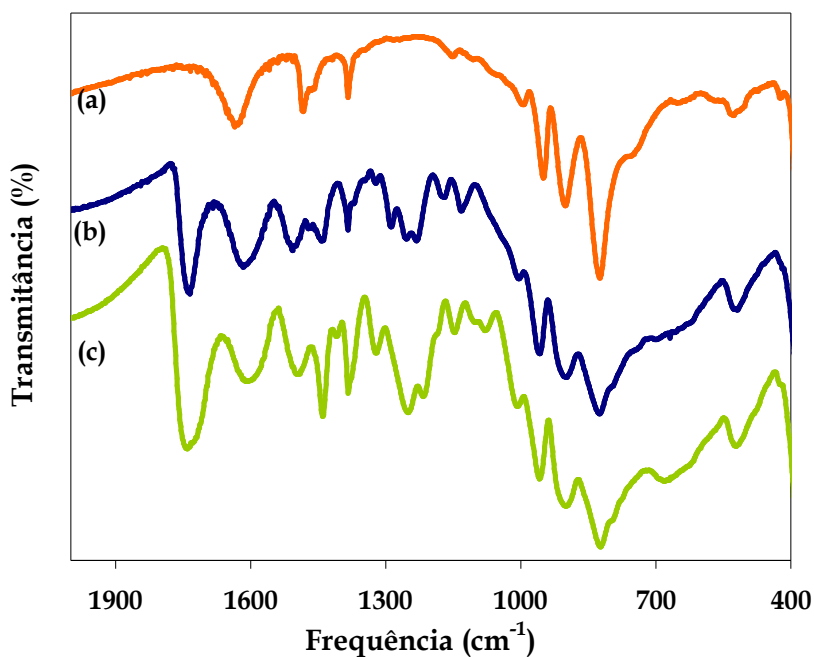
A banda correspondente à vibração da ligação P-O encontra-se, para os aniões mono-substituídos por Mn, como se pode observar pela Figura 2.1, desdobrada em duas bandas, observadas a 1074 e 1086 cm<sup>-1</sup>. Este facto é devido a uma menor simetria global do anião. Estudos anteriores, desenvolvidos no nosso grupo de investigação, evidenciam também que o contra-catião parece ter influência na restauração da simetria do polianião. Para o anião PW<sub>12</sub> a vibração de alongamento da ligação P-O é insensível ao tamanho do contracatião [31].



**Figura 2.2** Espectros de absorção no IV dos compostos (a) TBAPW<sub>11</sub>Fe e (b) AspPW<sub>11</sub>Fe.



**Figura 2.3** Espectros de absorção no IV dos compostos (a) TBASiW<sub>11</sub>Fe e (b) LeuSiW<sub>11</sub>Fe.



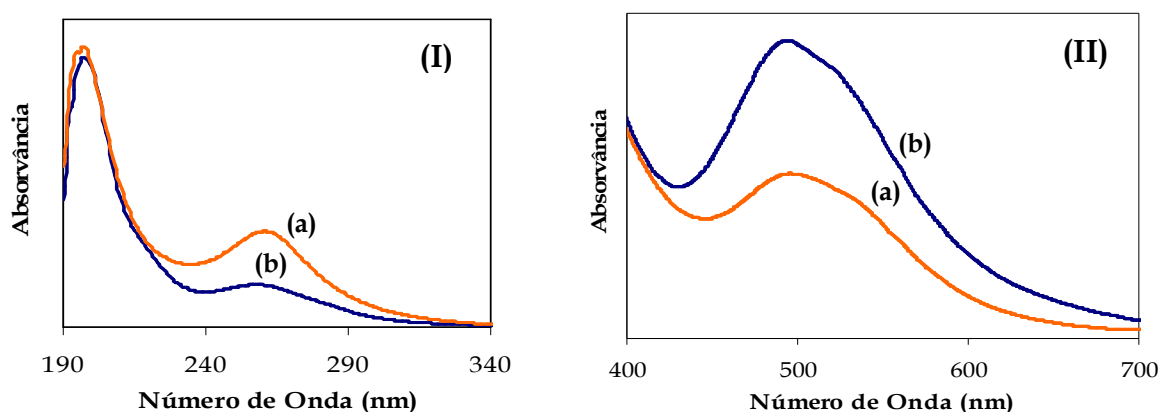
**Figura 2.4** Espectros de absorção no IV dos compostos (a) TBABW<sub>11</sub>Fe, (b) LeuBW<sub>11</sub>Fe e (c) AspBW<sub>11</sub>Fe.

Os espectros dos compostos obtidos apresentam as bandas características dos aminoácidos, na região dos 2000-1250 cm<sup>-1</sup>. A vibração de alongamento do grupo carbonilo, banda bastante significativa, observa-se por volta dos 1740 cm<sup>-1</sup>, ligeiramente deslocado do valor normal (1725-1695 cm<sup>-1</sup>), devido à influência do grupo NH<sub>3</sub><sup>+</sup> na posição α [41].

### 2.2.3 CARACTERIZAÇÃO POR ESPECTROFOTOMETRIA DE ABSORÇÃO NO UV-VIS DOS SAIS DE MeLeu E Me<sub>2</sub>Asp DOS ANIÕES [XW<sub>11</sub>M'(H<sub>2</sub>O)O<sub>39</sub>]<sup>m-</sup> ONDE X= P, Si E B E M' = Mn<sup>III</sup> E Fe<sup>III</sup>

Foram registados, para todos os compostos sintetizados, os espectros de absorção electrónica em acetonitrilo na região do ultravioleta-visível. A caracterização destes compostos foi feita com base na bibliografia [5,6,8,10,33,42,43]. Todos os aniões mono-substituídos sintetizados apresentam uma cor característica: os complexos mono-substituídos por Mn<sup>III</sup> são cor de rosa arroxeado e os de Fe<sup>III</sup> são amarelos.

A Figura 2.5 (I e II) apresenta o espectro de absorção electrónica, em acetonitrilo, dos compostos com anião PW<sub>11</sub>Mn.



**Figura 2.5** Espectro de absorção electrónica de sais de LeuPW<sub>11</sub>Mn e AspPW<sub>11</sub>Mn, em acetonitrilo: I) na zona do UV dos compostos (a) LeuPW<sub>11</sub>Mn e (b) AspPW<sub>11</sub>Mn; II) na zona do Vis dos compostos (a) LeuPW<sub>11</sub>Mn e (b) AspPW<sub>11</sub>Mn.

Do mesmo modo que para os fosfotungstatos, para os silicotungstatos e os borotungstatos também se observam duas bandas de absorção na região do ultravioleta.

As duas bandas na zona do ultravioleta são características da presença dos polioxoaniões do tipo Keggin. Na região dos 250-260 nm aparece uma banda típica, atribuída à transferência de carga  $O_b \rightarrow W$  ou  $O_c \rightarrow W$  [5,6]. Para os aniões  $XW_{11}M'$ ,  $M' = Mn^{III}$  e  $Fe^{III}$ ,  $X = P, Si$  e  $B$ , observou-se a respectiva banda a 259 nm. No limite inferior do UV, próximo de 190 nm, observa-se outra banda, atribuída à transferência de carga de átomos de oxigênio terminal para o W,  $O_d \rightarrow W$ . Para todos os aniões estudados,  $XW_{11}M'$ ,  $M' = Mn^{III}$  e  $Fe^{III}$ ,  $X = P, Si$  e  $B$ , essa banda é observada a 195 nm. Também foram registados, para os catiões MeLeu e Me<sub>2</sub>Asp, os espectros de absorção electrónica em acetonitrilo na região do ultravioleta-visível. Observou-se que tanto MeLeu como Me<sub>2</sub>Asp apresentam apenas uma banda de absorção a 196 e 195 nm, respectivamente.

Para os aniões mono-substituídos por  $Mn^{III}$ , dado que este é um metal de transição, observa-se ainda no espectro electrónico na região do visível e infravermelho próximo uma banda correspondente a transições  $d-d$ , devido à presença do grupo cromóforo  $M'O_5(H_2O)$ . Para os aniões  $PW_{11}Mn$ ,  $SiW_{11}Mn$  e  $BW_{11}Mn$  essa banda é observada a 490, 489 e 462 nm, respectivamente.

Os complexos do tipo Keggin mono-substituídos por  $Fe^{III}$ , apresentam na região do visível uma banda de transferência  $O \rightarrow Fe$ , que está de acordo com a configuração  $d^5$  de spin alto [30].

### 2.2.4 CARACTERIZAÇÃO POR ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA E ELEMENTAR DOS SAIS DE MeLeu E Me<sub>2</sub>Asp DOS ANIÕES [XW<sub>11</sub>M'(H<sub>2</sub>O)O<sub>39</sub>]<sup>m-</sup> ONDE X= P, Si E B E M' = Mn<sup>III</sup> E Fe<sup>III</sup>

Registaram-se os termogramas de todos os compostos sintetizados na gama de 40-800 °C, com o objectivo de determinar a quantidade de água de hidratação, assim como o número de moléculas orgânicas.

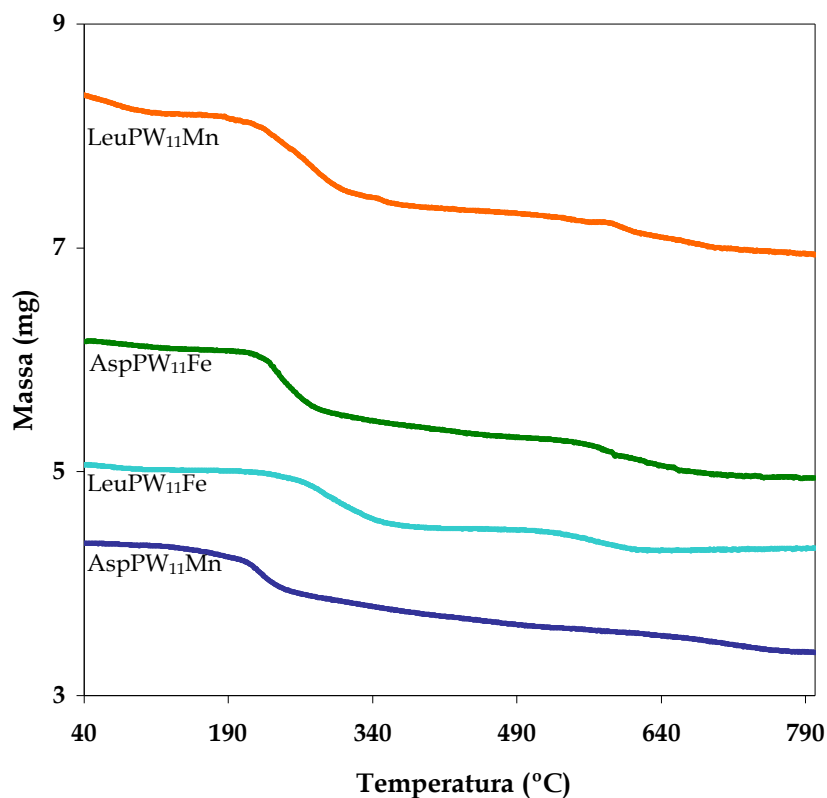
Verificou-se que todos os sais de MeLeu e Me<sub>2</sub>Asp dos polianiões mono-substituídos são hidratados. A quantificação da água de hidratação para estes compostos foi efectuada a partir da perda de massa observada entre os 40 e os 100-150 °C. A quantidade de catiões quirais e a água de coordenação foram determinadas a partir do valor da perda de massa observada entre os 150 °C e os 800 °C (Tabela 2.3).

**Tabela 2.3** Resultados obtidos a partir dos termogramas, para os diferentes compostos.

Composto	Perda de água (%)	Perda total (%)
LeuSiW <sub>11</sub> Fe	0,88	25
LeuSiW <sub>11</sub> Mn	1,05	23
LeuPW <sub>11</sub> Fe	0,85	15
LeuPW <sub>11</sub> Mn	0,86	23
LeuBW <sub>11</sub> Fe	1,56	21
LeuBW <sub>11</sub> Mn	2,32	29
AspPW <sub>11</sub> Fe	0,86	20
AspPW <sub>11</sub> Mn	0,42	22
AspBW <sub>11</sub> Fe	0,94	29
AspBW <sub>11</sub> Mn	0,40	27

Para os fosfotungstatos de MeLeu observou-se uma perda total de 15% para M= Fe e 23% para M= Mn; estes valores, conjugados com a perda de água,

indicam a presença de três moles e quatro moles de MeLeu, respectivamente por mole de polianião. Para os complexos de Me<sub>2</sub>Asp observou-se uma perda de 20% para M= Fe e 22% para M= Mn, o que é indicativo da presença de quatro moles de Me<sub>2</sub>Asp para M= Fe<sup>III</sup> e M= Mn<sup>III</sup>, por mole de polianião. A Figura 2.6 apresenta os termogramas para os fosfotungstatos sintetizados.



**Figura 2.6** Termogramas para os compostos de MeLeu e Me<sub>2</sub>Asp com os aniões PW<sub>11</sub>M' com M' = Mn<sup>III</sup> e Fe<sup>III</sup>.

Para os compostos de MeLeu e silicotungstatos observou-se uma perda de 25% para M= Fe<sup>III</sup> e 23% para M= Mn<sup>III</sup>; estes valores de perda de massa indicam a presença de cinco moles e quatro moles de MeLeu, respectivamente por mole de polianião.

Do mesmo modo que para os restantes heteropolianíons, também se fez o estudo termogravimétrico para os borotungstatos. Para os compostos de MeLeu

observou-se uma perda de 21% para  $M = \text{Fe}^{\text{III}}$  e 29% para  $M = \text{Mn}^{\text{III}}$ ; estes valores indicam a presença de quatro moles e seis moles de MeLeu, respectivamente, por mole de polianião. Para os sais de  $\text{Me}_2\text{Asp}$  observou-se uma perda de 29% para  $M = \text{Fe}^{\text{III}}$  e 27% para  $M = \text{Mn}^{\text{III}}$ ; estes valores indicam a presença, respectivamente, de seis moles de MeLeu por mole de polianião.

Todos os compostos de MeLeu e  $\text{Me}_2\text{Asp}$  sintetizados foram analisados por análise elementar de C, N e H. A Tabela 2.4 apresenta os valores obtidos e, entre parêntesis, os valores calculados para as respectivas fórmulas.

**Tabela 2.4** Análise elementar dos compostos sintetizados.

Composto*	Análise elementar (%)		
	C	H	N
$(\text{C}_7\text{H}_{16}\text{NO}_2)_4\text{PW}_{11}\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})\text{O}_{39} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	9,78 (9,98)	2,10 (2,09)	1,67 (1,66)
$(\text{C}_7\text{H}_{16}\text{NO}_2)_4\text{HSiW}_{11}\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})\text{O}_{39} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	10,06 (9,98)	2,25 (2,12)	1,89 (1,66)
$(\text{C}_7\text{H}_{16}\text{NO}_2)_6\text{BW}_{11}\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})\text{O}_{39} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	14,75 (13,64)	3,20 (2,94)	2,80 (2,27)
$(\text{C}_7\text{H}_{16}\text{NO}_2)_3\text{HPW}_{11}\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})\text{O}_{39} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	7,77 (7,82)	1,67 (1,72)	1,37 (1,30)
$(\text{C}_7\text{H}_{16}\text{NO}_2)_5\text{SiW}_{11}\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})\text{O}_{39} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	11,79 (11,84)	2,45 (2,55)	1,99 (1,97)
$(\text{C}_7\text{H}_{16}\text{NO}_2)_4\text{HBW}_{11}\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})\text{O}_{39} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	9,86 (9,97)	2,19 (2,21)	1,60 (1,66)
$(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{NO}_4)_4\text{PW}_{11}\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})\text{O}_{39} \cdot \text{H}_2\text{O}$	8,92 (8,44)	1,70 (1,53)	1,87 (1,64)
$(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{NO}_4)_6\text{BW}_{11}\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})\text{O}_{39} \cdot \text{H}_2\text{O}$	9,80 (11,62)	1,99 (2,06)	2,27 (2,26)
$(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{NO}_4)_4\text{PW}_{11}\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})\text{O}_{39} \cdot \text{H}_2\text{O}$	9,10 (8,39)	1,70 (1,58)	1,69 (1,63)
$(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{NO}_4)_6\text{BW}_{11}\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})\text{O}_{39} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	11,62 (11,56)	2,06 (2,10)	2,27 (2,25)

\* MeLeu =  $\text{C}_7\text{H}_{16}\text{NO}_2^+$ ;  $\text{Me}_2\text{Asp} = \text{C}_6\text{H}_{12}\text{NO}_4^+$

A partir dos dados obtidos pela análise termogravimétrica, para cada um dos compostos sintetizados, foi possível estabelecer a respectiva fórmula molecular. Os dados da análise elementar permitiram comprovar a fórmula molecular inicialmente estabelecida. Pode-se observar que o número de catiões para cada um dos compostos depende da carga do respectivo anião. Assim, para os compostos estudados, quando  $X = \text{P}$  o número máximo de catiões é 4, para  $X = \text{Si}$  é 5 e para



$X = B$  é 6. Note-se contudo que, devido a questões estereoquímicas, os compostos podem apresentar menor número de contra-catiões do que o correspondente à carga do anião. Com excepção dos compostos  $\text{LeuSiW}_{11}\text{Mn}$ ,  $\text{LeuPW}_{11}\text{Fe}$  e  $\text{LeuBW}_{11}\text{Fe}$  todos os outros apresentam um número de contra-catiões de acordo com a carga do anião.

## 2.3 CONSIDERAÇÕES FINAIS

O interesse em catalisadores quirais específicos para a síntese de substâncias biologicamente activas é grande. A síntese de compostos contendo polioxotungstatos e aminoácidos como S-leucinato de metilo e S-aspartato de dimetilo foi um dos objectivos deste trabalho. A preparação e a caracterização de compostos do tipo Keggin,  $[\text{XW}_{11}\text{M}(\text{H}_2\text{O})\text{O}_{39}]^{n-}$ , onde  $\text{M} = \text{Mn}^{\text{III}}$  e  $\text{Fe}^{\text{III}}$ , usando como catiões quirais as formas protonadas do éster metílico da leucina e do ácido aspártico foram conseguidas. Até ao momento, prepararam-se compostos de fórmula geral  $(\text{MeLeu})_y[\text{XW}_{11}\text{M}(\text{H}_2\text{O})]n\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{X} = \text{P}$ ,  $\text{Si}$  e  $\text{B}$  e  $\text{M} = \text{Mn}^{\text{III}}$  e  $\text{Fe}^{\text{III}}$  e  $(\text{Me}_2\text{Asp})_y[\text{XW}_{11}\text{M}(\text{H}_2\text{O})]n\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{X} = \text{P}$  e  $\text{B}$  (o valor de  $y$  depende da carga do anião). O objectivo da preparação deste tipo de compostos será a sua posterior aplicação na oxidação de compostos orgânicos quirais e pró-quirais. Como trabalho futuro propõe-se a sua aplicação a outros compostos orgânicos, para além dos aqui apresentados.

## 2.4 REFERÊNCIAS

- 1 Pope, M.T., *Heteropoly and Isopoly Oxometalates*, Springer Verlag, 1983.
- 2 Kemplerer, W., *Inorg. Synth.*, **1990**, 27, 71.
- 3 Souchay, P., *Ann. Chim.*, **1945**, 20, 96.
- 4 Tézé, A., Michelon, M., Hervé, G., *Inorg. Chem.*, 1997, 36, 505.

- 5 Tourné, C.M., Tourné, G.F., *Bull. Soc. Chim. Fr.*, **1969**, 4, 1124.
- 6 Tourné, C.M., Tourné, G.F., Malik, S.A., Weakley, T.J.R., *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **1970**, 32, 3875.
- 7 Cavaleiro, A.M.V., Pedrosa de Jesus, J.D., Nogueira, H.I.S., em *Metal Clusters in Chemistry*, Braunstein, P., Oro, L.A., Raithbay, P.R. (Eds), VCH, 1999.
- 8 Weakley, T.J.R., *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1973**, 341.
- 9 Tézé, A., Hervé, G., *Inorg. Synth.*, **1990**, 27, 85.
- 10 Weakley, T.J.R., Malik, S.A., *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **1967**, 29, 2935.
- 11 Rhule, J.T., Hill, C.L., Judd, D.A., Schinazi, R.F., *Chem. Rev.*, **1998**, 98, 327.
- 12 Judd, D.A., Nettles, J.H., Nevins, N., Snyder, J.P., Liotta, D.C., Tand, J., Ermolieff, J., Schinazi, R.F., Hill, C.L., *J. Am. Chem. Soc.*, **2001**, 123, 886.
- 13 Witvrouw, M., Weigold, H., Pannecouque, C., Schols, D., De Clercp, E., Holan, G., *J. Med. Chem.*, **2000**, 43, 778.
- 14 Wang, X.H., Liu, L., Pope, M.T., *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **2003**, 957.
- 15 Wang, X.H., Liu, J.F., Chen, Y.G., Liu, Q., Pope, M.T., *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **2000**, 1139.
- 16 Fukuda, N., Yamase, T., Tajima, Y., *Biol. Pharm. Bull.*, **1999**, 22, 463.
- 17 Yamase, T., Fukuda, N., Tajima, Y., *Biol. Pharm. Bull.*, **1996**, 19, 459.
- 18 Li, J., Qi, Y., Li, J., Wang, H., Wu, X., Duan, L., Wang, E., *J. Coord. Chem.*, **2004**, 57, 1309.
- 19 Bi, L., Wang, E., Huang, R., *J. Mol. Struct.*, **2001**, 569, 81.
- 20 Han, Z.B., Wang, E.B., Luan, G.Y., Li, Y., Zhang, H., Duan, Y., Hu, C.W., Hu, N.H., *J. Mater. Chem.*, **2002**, 12, 1169.
- 21 Liu, J., Peng, J., Wang, E., Bi, L., Guo, S., *J. Mol. Struct.*, **2000**, 525, 71.
- 22 Li, J., Qi, Y., Li, J., Wang, H., Wu, X., Duan, L., Wang, E., *J. Coord. Chem.*, **2004**, 57, 1309.
- 23 Hervé, M., Hervé, G., Sinoussi, F., Chermann, J.C., Jasmin, C., *Nouv. J. Chim.*, **1983**, 7, 515.
- 24 Wang, R.Y., Hu, C., Peng, J., Wang, E., Xu, Y., *J. Mol. Struct.*, **2001**, 598, 161.

- 25 Kortz, U., Savelieff, M.G., Ghali, F.Y.A., Khali, L.M., Maalouf, S.A., Sinno, D.I., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2002**, 41, 4070.
- 26 Kortz, U., Vaissermann, J., Thouvenot, R., Gouzerh, P., *Inorg. Chem.*, **2003**, 42, 1135.
- 27 Han, Z.B., Wang, E.B., Luan, G.Y., Hu, C.W., Chang, Y.P., Li, J., Hu, N.H., Jia, H.Q., *Chem. Reser. Chin. Univ.*, **2001**, 17, 356.
- 28 Han, Z.B., Chang, Y.P., An, H.V., Wang, E.B., *Chem. Reser. Chin. Univ.*, **2003**, 19, 15.
- 29 Wang, R.Y., Liu, L., Jia, D.Z., Luo, J.M., Fan, Z.T., *Chem. Reser. Chin. Univ.*, **2004**, 25, 2208.
- 30 Zonnevillje, F., Tourné, C.M., Tourné, G.F., *Inorg. Chem.*, **1982**, 21, 2751.
- 31 Gamelas, J.A., Couto, F.A.S., Trovão, M.C.N., Cavaleiro, A.M.V., Cavaleiro, J.A.S., Pedrosa de Jesus, J.D., *Thermochim. Acta*, **1999**, 326, 165.
- 32 Gamelas, J.A.F., Soares, M.R., Ferreira, A., Cavaleiro, A.M.V., *Inorg. Chim. Acta*, **2003**, 342, 16.
- 33 Rocchiccioli-Deltcheff, C., Thouvenot, R., *J. Chem. Res. (S)*, **1977**, 46. Rocchiccioli-Deltcheff, C., Thouvenot, R., *J. Chem. Res. (M)*, **1977**, 546.
- 34 Zhang, X., Pope, M.T., Chance, M.R., Jameson, G.B., *Polyhedron*, **1995**, 14, 1381.
- 35 Alekar, N.A., Gopinathan, S., Gopinathan, C., *Ind. J. Chem.*, **2000**, 39, 439.
- 36 Rocchiccioli-Deltcheff, C., Fourier, M., Franck, R., Thouvenot, R., *Inorg. Chem.*, **1983**, 22, 207.
- 37 Rocchiccioli-Deltcheff, C., Thouvenot, R., Franck, R., *Spectrochim. Acta*, **1976**, 32 A, 587.
- 38 Santos, I.C.M.S., Simões, M.M.Q., Neves, M.G.P.M.S., Cavaleiro, J.A.S., Cavaleiro, A.M.V., *Synlett*, **2003**, 11, 1643.
- 39 Santos, I.C.M.S., Simões, M.M.Q., Pereira, M.M.S., Martins, R.R.L., Neves, M.G.P.M.S., Cavaleiro, J.A.S., Cavaleiro, A.M.V., *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **2003**, 195, 253.

- 40 Balula, M.S.S., Gamelas, J.A., Carapuça, H.M., Cavaleiro, A.M.V., Schlindwein, W., *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2004**, 3, 619.
- 41 Pouchert, C.J., *The Aldrich Library of Infrared Spectra*, Aldrich Chemical Company, Inc., 2<sup>a</sup> Ed., Estados Unidos, 1975.
- 42 So, H., Pope, M.T., *Inorg. Chem.*, **1972**, 11, 1441.
- 43 Nomiya, K., Sugie, Y., Amimoto, K., Miwa, M., *Polyhedron*, **1987**, 6, 519.

# CAPÍTULO III

---

**Polioxotungstatos com Catiões Quirais na  
Oxidação Catalítica de Compostos  
Orgânicos com Peróxido de Hidrogénio**



## POLIOXOTUNGSTATOS COM CATIÕES QUIRAIS NA OXIDAÇÃO CATALÍTICA DE COMPOSTOS ORGÂNICOS COM PERÓXIDO DE HIDROGÉNIO

### 3.1 CONSIDERAÇÕES GERAIS

Neste capítulo pretendemos demonstrar que os compostos com MeLeu e Me<sub>2</sub>Asp, nomeadamente fosfotungstatos, silicotungstatos e borotungstatos do tipo Keggin mono-substituídos por Fe<sup>III</sup> e Mn<sup>III</sup>, são catalisadores, tal como os compostos de TBA dos mesmos aniões, capazes de catalisar a oxidação do ciclooctano e do geraniol, de forma selectiva, usando peróxido de hidrogénio como agente oxidante, num sistema homogéneo e monofásico. Pretendemos ainda comparar as potencialidades catalíticas dos compostos de MeLeu e Me<sub>2</sub>Asp dos aniões referidos com as dos sais de TBA já estudados anteriormente no nosso grupo [1,2,3,4,5].

Embora estes aniões já tenham sido testados, sabe-se que o contracatão tem influência nos resultados catalíticos. Em trabalho anterior desenvolvido no nosso grupo de investigação estudou-se a oxidação de alguns monoterpenos, tais como o geraniol e o nerol, na presença de sais de TBA e de hexadeciltrimetilamónio (HDTMA) do anião [BW<sub>11</sub>Mn(H<sub>2</sub>O)O<sub>39</sub>]<sup>6-</sup>, à temperatura ambiente, pelo peróxido de hidrogénio. Para o geraniol, observaram-se conversões na ordem dos 96% na presença dos sais de TBA, enquanto na presença dos sais de HDTMA as conversões observadas foram mais baixas (17%). Para o nerol, também na presença dos sais de TBA, observaram-se conversões elevadas (96%) e para os sais de HDTMA, mais uma vez as conversões observadas foram baixas (25%). Conclui-se assim que os diferentes catiões têm certamente influência na evolução das reacções, possivelmente devido às interacções em solução entre o catião e o anião [3].

### 3.2 OXIDAÇÃO DE CICLOOCTANO

Ao longo dos últimos anos foram apresentados na literatura alguns trabalhos referentes à oxidação do ciclooctano utilizando polioxotungstatos como catalisadores, em sistemas homogêneos e não fotoquímicos. De facto, em 1991 Hill publicou um trabalho referente à oxidação do ciclooctano aos correspondentes álcool e cetona, catalisada pelo anião  $[PW_{11}Co(H_2O)O_{39}]^{5-}$ , na presença de TBHP, em benzeno [6]. O mesmo catalisador mono-substituído por  $Co^{II}$  foi utilizado por Nam [7] para a oxidação do ciclooctano. O oxidante usado por este grupo foi o ácido *m*-cloroperoxibenzóico e a reacção ocorreu à temperatura ambiente, numa mistura de  $CH_3CN/CH_2Br_2$  4:1. Os produtos obtidos foram igualmente ciclooctanol (54%) e ciclooctanona (46%). Os resultados apresentados por este grupo correspondem a 2 horas de reacção e os valores de conversão são baixos, não ultrapassando os 4%, apesar da razão substrato/catalisador ser apenas de 25. O nosso grupo de investigação publicou recentemente trabalho sobre o estudo da oxidação do ciclooctano pelo peróxido de hidrogénio em acetonitrilo, num sistema homogêneo a 80 °C, usando diferentes polioxotungstatos como catalisadores [1,2]. Os catalisadores utilizados foram os sais de TBA dos aniões de Keggin mono-substituídos,  $[XW_{11}M'(H_2O)O_{39}]^{m-}$ ,  $X = P, Si$  e  $B$  e  $M' = Mn^{III}$  e  $Fe^{III}$ . Após 12 horas de reacção, os catalisadores revelaram elevada actividade catalítica na oxidação do ciclooctano aos correspondentes cetona, álcool e hidroperóxido. Na oxidação do ciclooctano usaram-se ainda outros aniões do tipo Keggin. Por exemplo, Misono estudou a oxidação do ciclooctano na presença de aniões de Keggin di-substituídos por ferro. O autor mostrou que o ciclooctano foi cataliticamente oxidado com elevada eficiência de utilização do peróxido de hidrogénio [8]. Mais tarde, Shul'pin e os seus colaboradores [9] revelaram que o ciclooctano foi eficientemente oxidado pelo peróxido de hidrogénio em acetonitrilo, na presença de aniões do tipo  $[PMo_{11}VO_{40}]^{4-}$  e  $[PMo_6V_5O_{39}]^{12-}$  como catalisadores. A oxidação catalítica do ciclooctano origina o correspondente



hidroperóxido como produto maioritário, observando-se também que este é suavemente decomposto nos respectivos álcool e cetona.

O grupo de Neumann [10] referiu a oxidação do ciclooctano com ozono na presença do anião do tipo sanduíche  $[WZnMn^{II}_2(ZnW_9O_{34})_2]^{12-}$ . A reacção ocorreu a 2 °C, numa mistura de 50% de álcool *t*-butílico/água e, após 45 minutos de reacção, registaram-se 38% de conversão do ciclooctano em ciclooctanona (>98%).

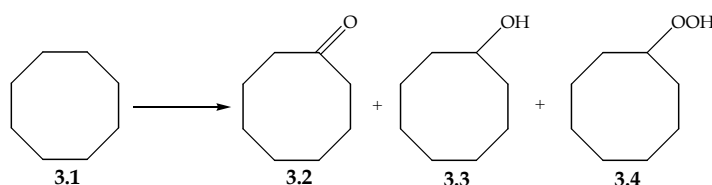
No nosso trabalho a reacção de oxidação do ciclooctano foi estudada na presença de compostos com aniões do tipo Keggin, mono-substituídos por  $Fe^{III}$  e  $Mn^{III}$ , sob a forma de sais com catiões quirais (Tabela 3.1).

**Tabela 3.1** Catalisadores utilizados na oxidação do ciclooctano.

Fosfotungstatos	Silicotungstatos	Borotungstatos
LeuPW <sub>11</sub> Mn AspPW <sub>11</sub> Mn	LeuSiW <sub>11</sub> Mn	LeuBW <sub>11</sub> Mn AspBW <sub>11</sub> Mn
LeuPW <sub>11</sub> Fe AspPW <sub>11</sub> Fe	LeuSiW <sub>11</sub> Fe	LeuBW <sub>11</sub> Fe AspBW <sub>11</sub> Fe

As condições experimentais seleccionadas, que passo a designar por condições A, foram estabelecidas com base no trabalho anterior desenvolvido no nosso grupo [1,2] e que foram as seguintes: 1 mmol de ciclooctano,  $1,5 \times 10^{-3}$  mmol de POM, num sistema homogéneo com 1,5 mL de CH<sub>3</sub>CN, utilizando 2 mmol de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> a 30%, a 80 °C e ao abrigo da luz.

A oxidação do ciclooctano (3.1) originou três produtos detectados em cromatografia gasosa: ciclooctanona (3.2), ciclooctanol (3.3) e hidroperóxido de ciclooctilo (3.4) (Esquema 3.1).



**Esquema 3.1**

O ciclooctano não sofreu oxidação a produtos detectados por cromatografia gasosa quando a reacção foi realizada nas mesmas condições, mas sem catalisador.

A Tabela 3.2 apresenta os resultados obtidos, ao fim de 12 horas de reacção, no estudo de oxidação do ciclooctano, nas condições A referidas, catalisada por fosfotungstatos, silicotungstatos e borotungstatos de tipo Keggin, mono-substituídos por Fe<sup>III</sup> e Mn<sup>III</sup>.

**Tabela 3.2** Resultados das reacções de oxidação do ciclooctano, catalisadas pelos diferentes POMs, ao fim de 12 horas de reacção. <sup>(a)</sup>

Catalisador	Conversão (%)	TON <sup>(b)</sup>	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> mmol <sup>(c)</sup>	Selectividade (%)		
				(3.2)	(3.3)	(3.4)
LeuPW <sub>11</sub> Fe	81	538	1,8	22	2	76
AspPW <sub>11</sub> Fe	75	500	2,0	23	2	75
TBAPW <sub>11</sub> Fe <sup>(e)</sup>	96	638	2,0	43	6	51
LeuPW <sub>11</sub> Mn	32	213	2,0	42	8	50
AspPW <sub>11</sub> Mn	38	269	2,0	39	6	55
TBAPW <sub>11</sub> Mn <sup>(e)</sup>	89	591	1,6 <sup>(d)</sup>	50	9	41
LeuSiW <sub>11</sub> Fe	68	440	2,0	9	3	88
TBASiW <sub>11</sub> Fe	81	524	1,9 <sup>(d)</sup>	38	6	57
LeuSiW <sub>11</sub> Mn	40	265	1,5	45	10	45
TBASiW <sub>11</sub> Mn <sup>(e)</sup>	88	569	1,8 <sup>(d)</sup>	60	38	2
LeuBW <sub>11</sub> Fe	74	491	2,0	60	7	33
AspBW <sub>11</sub> Fe	60	363	2,0	28	3	69
TBABW <sub>11</sub> Fe <sup>(f)</sup>	99 <sup>(d)</sup>	660	2,0	28	7	65
LeuBW <sub>11</sub> Mn	65	460	2,0	49	4	47
AspBW <sub>11</sub> Mn	75	509	2,0	92	7	1
TBABW <sub>11</sub> Mn <sup>(f)</sup>	88	587	1,9	71	10	19

<sup>(a)</sup> 1 mmol de ciclooctano, 1,5x10<sup>-3</sup> mmol de POM, num sistema homogéneo com 1,5 mL de CH<sub>3</sub>CN, 2 mmol de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> a 30%, à temperatura de 80 °C e ao abrigo da luz.

<sup>(b)</sup> Quantidade de todos os produtos a dividir pela quantidade de catalisador, após 12 horas de reacção.

<sup>(c)</sup> Quantidade de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> gasta durante a reacção.

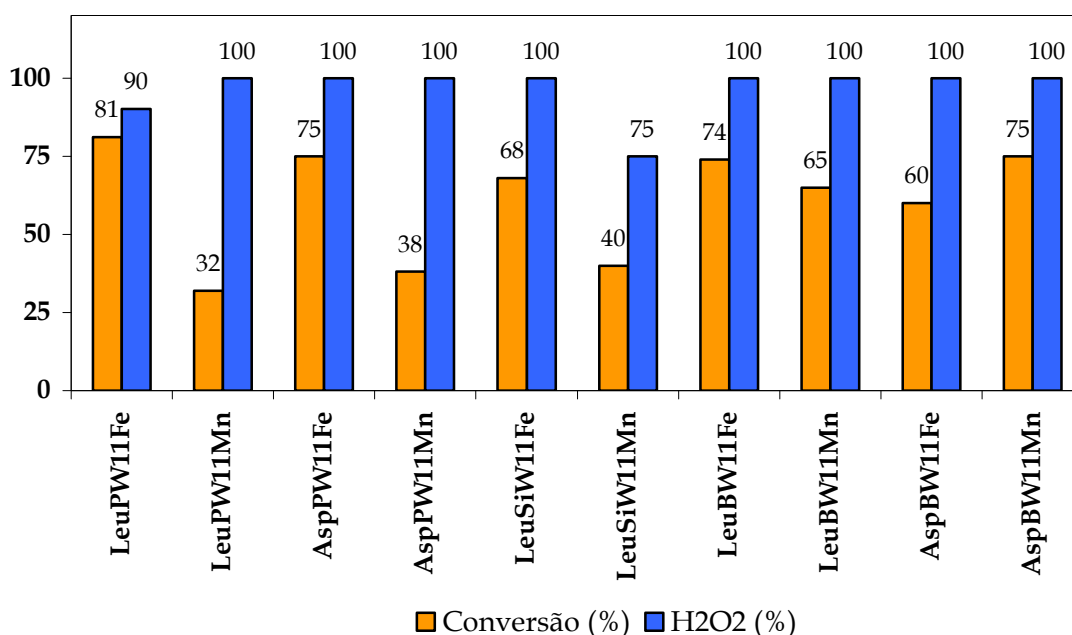
<sup>(d)</sup> Após 9 horas de reacção.

<sup>(e)</sup> Referência [4].

<sup>(f)</sup> Referência [2].

Na presença de  $\text{LeuPW}_{11}\text{Fe}$ ,  $\text{AspPW}_{11}\text{Fe}$ ,  $\text{LeuSiW}_{11}\text{Fe}$  e  $\text{AspBW}_{11}\text{Fe}$  formou-se maioritariamente o hidroperóxido de ciclooctilo, assim como nos casos de  $\text{LeuPW}_{11}\text{Mn}$  e  $\text{AspPW}_{11}\text{Mn}$ , embora para estes dois últimos a selectividade para o hidroperóxido seja um pouco menor.

A Figura 3.1 apresenta, de forma mais perceptível, os valores de conversão e de  $\text{H}_2\text{O}_2$  consumido na reacção de oxidação do ciclooctano, compilados na Tabela 3.2.

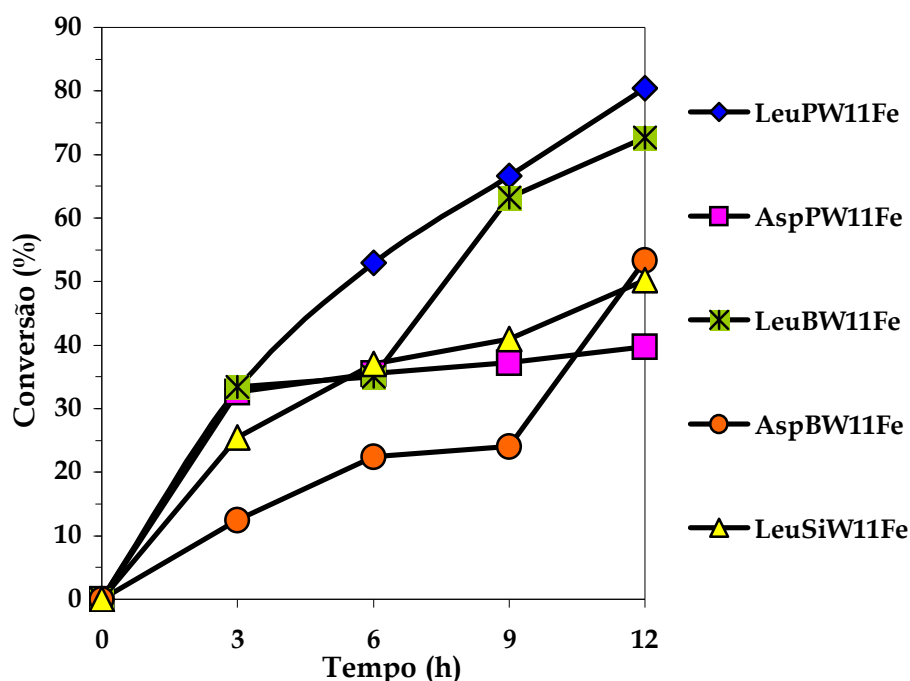


**Figura 3.1** Valores de conversão e de  $\text{H}_2\text{O}_2$  consumido na reacção de oxidação do ciclooctano, ao fim de 12 horas, nas condições A.

Em termos de conversão, pode-se observar (Figura 3.1) que a actividade catalítica dos borotungstatos mono-substituídos por Fe e Mn é semelhante. Dos silicotungstatos, o catalisador mais activo é o anião mono-substituído por Fe, originando uma conversão de 68%, ao contrário do anião mono-substituído por Mn, que origina uma conversão de 40%. Relativamente aos fosfotungstatos e tal como os silicotungstatos, observa-se que os aniões mono-substituídos por Fe são mais activos do que os mono-substituídos por Mn. Em relação à percentagem de  $\text{H}_2\text{O}_2$  consumido ao fim de 12 horas, pode-se verificar que, para a maioria dos compostos, se consome cerca de 100% de  $\text{H}_2\text{O}_2$ . De um modo geral, pode-se dizer

que os catalisadores mono-substituídos por  $\text{Fe}^{\text{III}}$  são mais activos do que os de  $\text{Mn}^{\text{III}}$  na oxidação do ciclooctano.

A Figura 3.2 representa a evolução da reacção de oxidação do ciclooctano pelo peróxido de hidrogénio ao longo do tempo, nas condições A e catalisada pelos diferentes complexos mono-substituídos por Fe, no que diz respeito à conversão do substrato. Observa-se que os catalisadores com P ou B são mais eficientes em termos de conversão do que o de Si, ao fim de 12 horas de reacção, excepto no caso de  $\text{AspPW}_{11}\text{Fe}$ .

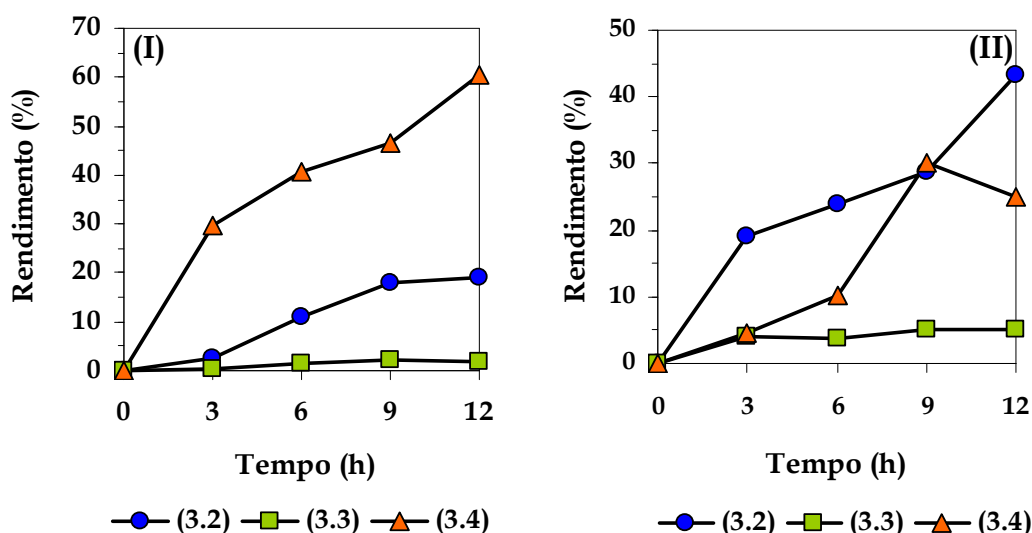


**Figura 3.2** Evolução da reacção de oxidação do ciclooctano, catalisada por diferentes POMs mono-substituídos por  $\text{Fe}^{\text{III}}$  nas condições A, durante 12 horas.

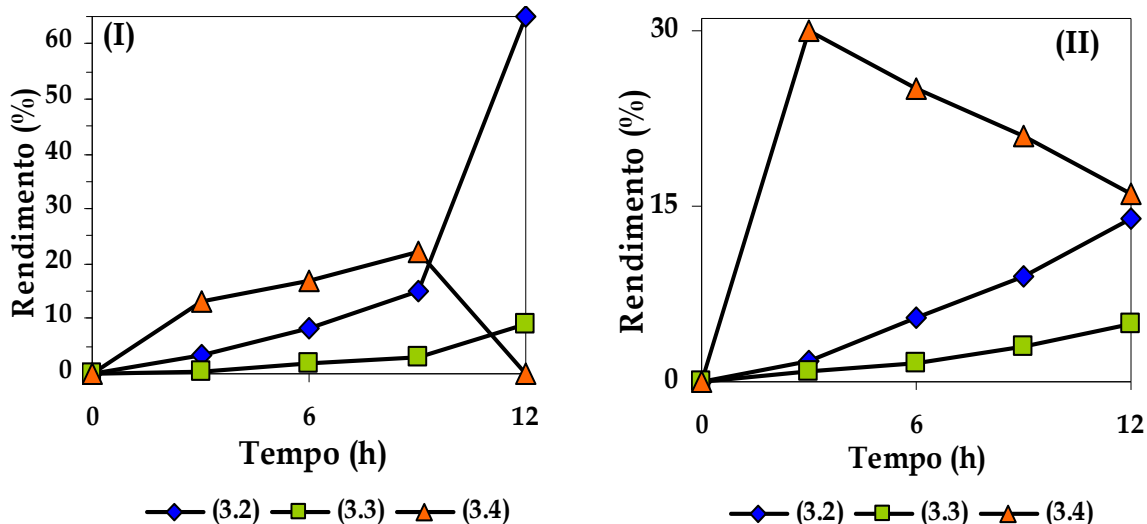
Para os catalisadores  $\text{LeuBW}_{11}\text{Fe}$  e  $\text{AspBW}_{11}\text{Mn}$ , observaram-se semelhantes valores de conversão, assim como para os catalisadores  $\text{LeuBW}_{11}\text{Mn}$  e  $\text{AspBW}_{11}\text{Fe}$ . Os valores de conversão observados na presença de  $\text{LeuPW}_{11}\text{Fe}$  e  $\text{AspPW}_{11}\text{Fe}$ , assim como, na presença de  $\text{LeuPW}_{11}\text{Mn}$  e  $\text{AspPW}_{11}\text{Mn}$  também foram similares. Deste modo, pode-se constatar que, relativamente ao efeito dos contra-catiões

MeLeu e Me<sub>2</sub>Asp, quer para os fosfotungstatos quer para os borotungstatos estudados, os contra-catiões não têm influência na evolução das reacções.

Na Figura 3.3 e Figura 3.4 representa-se a variação do rendimento dos produtos para vários catalisadores ao longo das 12 horas de reacção.



**Figura 3.3** Variação do rendimento de cada um dos produtos obtidos durante a reacção de oxidação do ciclooctano catalisada por (I) LeuPW<sub>11</sub>Fe e (II) LeuBW<sub>11</sub>Fe nas condições A.

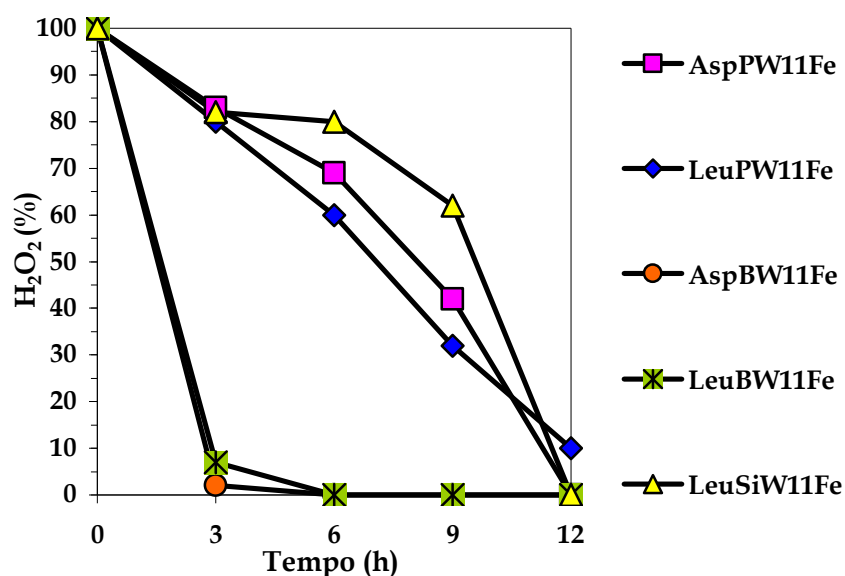


**Figura 3.4** Variação do rendimento de cada um dos produtos obtidos durante a reacção de oxidação do ciclooctano catalisada por (I) AspBW<sub>11</sub>Mn e (II) LeuSiW<sub>11</sub>Mn nas condições A.

Observou-se, exclusivamente para o catalisador  $\text{LeuSiW}_{11}\text{Mn}$  (Figura 3.4 (II)), que a quantidade de hidroperóxido formado é máxima logo nas primeiras 3 horas, verificando-se o seu decréscimo acentuado com o tempo de reacção. Para os catalisadores  $\text{LeuBW}_{11}\text{Fe}$  (Figura 3.3(II)) e  $\text{AspBW}_{11}\text{Mn}$  (Figura 3.4 (I)) a quantidade de hidroperóxido é máxima às 9 horas de reacção, observando-se o seu decréscimo às 12 horas, coincidente com um grande aumento no rendimento da cetona. O gráfico da Figura 3.3 (I) é representativo do observado para os restantes catalisadores de Fe. Um comportamento análogo também foi observado para os fosfotungstatos de Mn.

Shul'pin *et al.* referem que, após algum tempo de reacção na oxidação do ciclooctano, o hidroperóxido de ciclooctilo se decompõe em ciclooctanol e ciclooctanona [9]. Nam *et al.* observaram que, durante a oxidação do ciclooctano na presença de  $[\text{PW}_{11}\text{Co}(\text{H}_2\text{O})\text{O}_{39}]^{5-}$ , a ciclooctanona era formada pela oxidação do ciclooctanol [7]. Contudo, este facto não foi evidente no trabalho realizado por nós. No nosso trabalho, apenas para três dos dez novos catalisadores com catiões quirais usados se observou o decréscimo da concentração de hidroperóxido no tempo de reacção.

A percentagem de peróxidos ao longo da reacção foi determinada por titulação de alíquotas do meio reaccional com sulfato de cério (Figura 3.5). A decomposição do  $\text{H}_2\text{O}_2$  foi rápida na presença de  $\text{AspBW}_{11}\text{Fe}$  e  $\text{LeuBW}_{11}\text{Fe}$  (quase total para tempo <3 horas) e mais lenta nos outros casos.



**Figura 3.5** Evolução da quantidade de  $\text{H}_2\text{O}_2$  a 30% presente em solução, durante a reacção de oxidação do ciclooctano catalisada por diferentes POMs, nas condições A e durante um período de 12 horas.

No caso dos fosfotungstatos e do silicotungstato, nomeadamente  $\text{LeuPW}_{11}\text{Fe}$ ,  $\text{AspPW}_{11}\text{Fe}$  e  $\text{LeuSiW}_{11}\text{Fe}$ , a velocidade de decomposição foi moderada até às 9 horas de reacção e aproximadamente 32-65% do peróxido de hidrogénio adicionado no início da reacção ainda estava presente. Deste modo, pode concluir-se que existem dois comportamentos diferentes para a decomposição do peróxido de hidrogénio até às 9 horas de reacção. Na presença dos borotungstatos, observa-se uma rápida decomposição, nas condições referidas, enquanto com os silicotungstatos e os fosfotungstatos se decompõe gradualmente até às 9 horas de reacção e, após 12 horas, já não existe peróxido de hidrogénio, excepto para  $\text{LeuPW}_{11}\text{Fe}$ .

Verifica-se que, a superiores velocidades de degradação do peróxido de hidrogénio correspondem, aparentemente, menores valores de conversão, como se pode ver pela comparação da Figura 3.2 e da Figura 3.5.

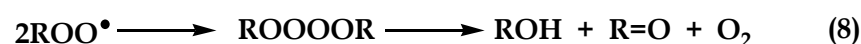
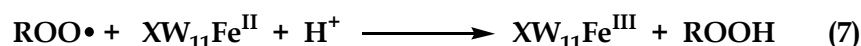
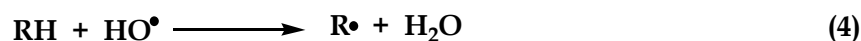
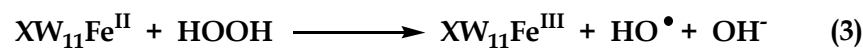
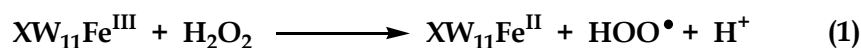
Comparando os valores de conversão, após 12 horas de reacção nas condições referidas, obtidos para a reacção de oxidação do ciclooctano na presença dos

novos catalisadores de MeLeu e Me<sub>2</sub>Asp e na presença dos catalisadores de TBA já estudados anteriormente no nosso grupo de investigação [1,2], podemos verificar que os sais de TBA revelaram maiores valores de conversão para o ciclooctano do que os sais de MeLeu e Me<sub>2</sub>Asp (Tabela 3.2). Por exemplo, na presença de TBABW<sub>11</sub>Fe, após 9 horas de reacção, 99% de ciclooctano foi convertido aos respectivos cetona, álcool e hidroperóxido. A mesma reacção após 12 horas, na presença dos sais de MeLeu e Me<sub>2</sub>Asp para o mesmo anião origina, respectivamente, 74 e 60% de conversão para o ciclooctano. Na presença de TBASiW<sub>11</sub>Mn e TBAPW<sub>11</sub>Mn, após 12 horas de reacção observa-se 88 e 89%, respectivamente, de conversão para o ciclooctano, enquanto na presença de LeuSiW<sub>11</sub>Mn, LeuPW<sub>11</sub>Mn e AspPW<sub>11</sub>Mn se obtêm valores de conversão para o ciclooctano inferiores a 40%. Nas mesmas condições, na presença de TBAPW<sub>11</sub>Fe, após 12 horas de reacção, 96% de ciclooctano foi convertido e na presença de LeuPW<sub>11</sub>Fe e AspPW<sub>11</sub>Fe observou-se 81 e 75% de conversão.

No que diz respeito à selectividade para os produtos obtidos, na presença dos sais de TBA e na presença dos sais de MeLeu e Me<sub>2</sub>Asp, todos os catalisadores mostraram elevada selectividade para a ciclooctanona e para o hidroperóxido de ciclooctilo, sendo estes os produtos maioritários. Os novos catalisadores, no entanto, com excepção do LeuBW<sub>11</sub>Fe, revelaram-se mais selectivos para o hidroperóxido de ciclooctilo, observando-se valores de selectividade significativamente mais elevados do que com os respectivos sais de TBA.

Assume-se assim que o mecanismo para a reacção de oxidação do ciclooctano na presença dos novos catalisadores seja o mesmo que o proposto em trabalho anterior, desenvolvido no nosso grupo, para a oxidação do ciclooctano com o catalisador TBAPW<sub>11</sub>Fe. A formação do hidroperóxido de alquilo ocorre através de uma reacção radicalar, (Esquema 3.2) [1], em que a iniciação é promovida pela espécie metálica, gerando HO• [11].





### Esquema 3. 2

As Equações (1) e (2) envolvem a redução do  $\text{Fe}^{\text{III}}$  do polioxometalato na presença de  $\text{H}_2\text{O}_2$  em acetonitrilo [11]. Esta redução também foi confirmada no nosso grupo, por voltametria cíclica, para os catalisadores  $\text{SiW}_{11}\text{Fe}$  e  $\text{PW}_{11}\text{Fe}$ , na presença de peróxido de hidrogénio em acetonitrilo. A redução do ferro(III) a ferro(II) não ocorre em solução aquosa [1]. O oxigénio molecular necessário para obter a espécie  $\text{ROO}^\bullet$  (Equação 5) pode ser obtido *in situ* a partir do peróxido de hidrogénio (por exemplo, Equação 2) e por dismutação do  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Outros autores sugerem que, em sistemas que envolvem excesso de peróxido de hidrogénio e catalisadores de ferro, o  $\text{O}_2$  pode ser obtido da atmosfera [12,13]; contudo, nos trabalhos anteriores foram obtidos os mesmos resultados numa atmosfera inerte, de azoto [1].

A formação de álcool e de cetona também pode ocorrer através da interacção entre duas moléculas de  $\text{ROO}^\bullet$  (Equação 8). Todavia, a cetona também se pode obter através da desidratação do hidroperóxido.

### 3.3 OXIDAÇÃO DE GERANIOL

Nos últimos anos o grupo de investigação de Química Orgânica do Departamento de Química da Universidade de Aveiro tem desenvolvido estudos que visam a transformação química de produtos baratos e abundantes na natureza, noutros de valor acrescido [14,15,16,17].

Os terpenos são compostos que existem em grande abundância nos óleos essenciais de muitas plantas. Durante muitos anos, foram considerados desperdícios sem qualquer função fisiológica ou aplicação importante [18]. Actualmente, reconhece-se que estes compostos desempenham um papel importante para os organismos que os produzem e são aplicados na indústria, nomeadamente perfumaria, farmacêutica, agroquímica e alimentar [15,19].

Nesta secção pretende-se apresentar os resultados obtidos na oxidação de um monoterpeno, o geraniol, catalisada pelos polioxotungstatos do tipo de Keggin mono-substituídos por  $Mn^{III}$ , sob a forma de sais com catiões quirais, nomeadamente MeLeu e  $Me_2Asp$ , utilizando o peróxido de hidrogénio como oxidante. O substrato foi escolhido porque o geraniol, um álcool alílico, oferece vários locais possíveis de ataque oxidativo, nomeadamente as duas ligações duplas, as duas ligações C-H alílicas e o grupo OH. Os álcoois alílicos apresentam grande reactividade e a literatura refere que a elevada reactividade destes compostos pode dever-se à coordenação do grupo OH com o catalisador, facilitando a transferência de oxigénio [20,21].

Em estudos anteriores de oxidação de geraniol, à temperatura ambiente, na presença de sais de TBA dos aniões usados neste trabalho e com  $H_2O_2$  [3,4], obteve-se maioritariamente o 2,3-epoxigeraniol de uma forma régio- e quimiosselectiva, por vezes terminando a reacção ao fim de uma hora.

Encontram-se referências na literatura a estudos em que os polioxotungstatos foram usados como precursores de catalisadores. Inclui-se neste caso a primeira reacção de oxidação do geraniol com polioxotungstatos, que foi realizada por Finke e Droege em 1991 [22], utilizando peróxido de hidrogénio como agente

oxidante. O polioxotungstato usado,  $[\text{SiW}_9(\text{NbO}_2)_3\text{O}_{37}]^{7-}$ , foi referido como um precursor do catalisador activo. A reacção foi seguida à temperatura de 82 °C durante 1 hora, em 10 mL de  $\text{CH}_3\text{CN}$ , originando o 3,7-dimetil-6-octeno-1,2,3-triol. Por sua vez, Ishii usou o anião  $[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$  como precursor na oxidação do nerol, um composto isomérico do geraniol [21].

O composto de sanduíche  $[\text{WZnMn}_2(\text{ZnW}_9\text{O}_{34})_2]^{12-}$  originou 97% de conversão do geraniol com 96% de selectividade para o 2,3-epoxigeraniol. A reacção foi seguida numa mistura  $\text{CH}_3\text{CN}/\text{H}_2\text{O}$  (7/3) durante três horas, a 80 °C e o agente oxidante utilizado foi o  $\text{H}_2\text{O}_2$  a 30% [23]. O composto de Venturello  $\{\text{PO}_4[\text{W}(\text{O})(\text{O}_2)_2]_4\}^{3-}$  também foi usado na oxidação do geraniol, num sistema bifásico, usando  $\text{H}_2\text{O}_2$  a 30% como agente oxidante e originou 2,3-epoxigeraniol com 61% de selectividade, após 1 hora de reacção, em 10 mL de  $\text{CH}_3\text{CN}$  e à temperatura ambiente, com uma conversão de 83% [21].

Na Tabela 3.3 apresentam-se os catalisadores usados neste trabalho na oxidação do geraniol com  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Escolheram-se apenas os aniões mono-substituídos por  $\text{Mn}^{\text{III}}$ , uma vez que, em estudos anteriores, estes conduziram, com este substrato, a melhores resultados catalíticos [3,4].

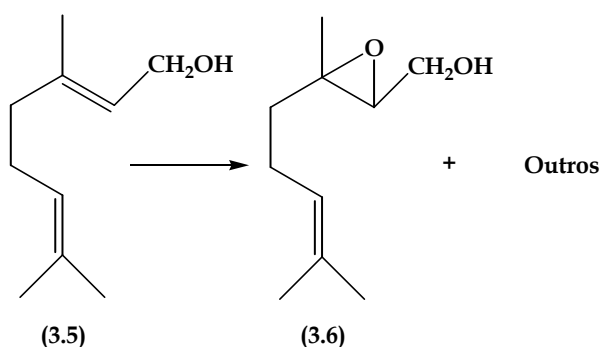
**Tabela 3.3** Catalisadores utilizados na oxidação do geraniol.

Fosfotungstatos	Silicotungstatos	Borotungstatos
LeuPW <sub>11</sub> Mn	LeuSiW <sub>11</sub> Mn	LeuBW <sub>11</sub> Mn
AspPW <sub>11</sub> Mn		AspBW <sub>11</sub> Mn

As condições experimentais seleccionadas, designadas condições B, foram estabelecidas com base em trabalho anterior desenvolvido no nosso grupo [3,4] e foram as seguintes: 1 mmol de geraniol,  $3 \times 10^{-3}$  mmol de POM, num sistema homogéneo com 1,5 mL de  $\text{CH}_3\text{CN}$ , utilizando 4,5 mmol de  $\text{H}_2\text{O}_2$  a 30%, à temperatura ambiente e ao abrigo da luz. Nestas condições, na ausência de

catalisador, à temperatura ambiente, não se detectou qualquer produto por cromatografia gasosa, durante 5 horas de reacção.

A reacção de oxidação do geraniol (Esquema 3.3), nas condições reaccionais estudadas, originou maioritariamente o 2,3-epoxigeraniol (3.6). Para além deste, também se observou a formação de outros produtos minoritários, que não foram identificados, uma vez que o rendimento foi sempre muito baixo, o que não permitiu o seu isolamento e caracterização.



A Tabela 3.4 apresenta os valores de conversão correspondentes à epoxidação do geraniol, catalisada pelos polianiões do tipo Keggin mono-substituídos por  $Mn^{III}$ . Com o objectivo de comparar a eficiência dos novos catalisadores, também citamos os resultados obtidos para os mesmos polianiões, mas com sais de TBA [3,4]. É possível observar que, quer os POMs de TBA, quer os POMs com catiões quirais, apresentam elevados valores de conversão. Ao fim de três horas de reacção, praticamente todo o geraniol foi convertido, para todos os catalisadores.

**Tabela 3.4** Resultados da reacção de oxidação do geraniol, ao fim de 3 horas de reacção. <sup>(a)</sup>

Catalisador	Conversão (%)	TON <sup>(b)</sup>	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (%) <sup>(c)</sup>	Selectividade (%) para (3.6)
LeuPW <sub>11</sub> Mn	91	304	17	95
AspPW <sub>11</sub> Mn	99	331	23	91
TBAPW <sub>11</sub> Mn	98	328	30	82
LeuSiW <sub>11</sub> Mn	94	314	23	92
TBASiW <sub>11</sub> Mn <sup>(d)</sup>	98	328	37	73
LeuBW <sub>11</sub> Mn	99	331	31	91
AspBW <sub>11</sub> Mn	98	328	32	89
TBABW <sub>11</sub> Mn <sup>(e)</sup>	98	327	52	88

<sup>(a)</sup> 1 mmol de geraniol, 3x10<sup>-3</sup> mmol de POM, num sistema homogéneo com 1,5 mL de CH<sub>3</sub>CN, 4,5 mmol de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> a 30%, à temperatura ambiente e ao abrigo da luz.

<sup>(b)</sup> Quantidade de todos os produtos a dividir pela quantidade de moles de catalisador, após 3 horas de reacção.

<sup>(c)</sup> Quantidade de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> gasta durante a reacção, em percentagem relativamente ao H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> inicial.

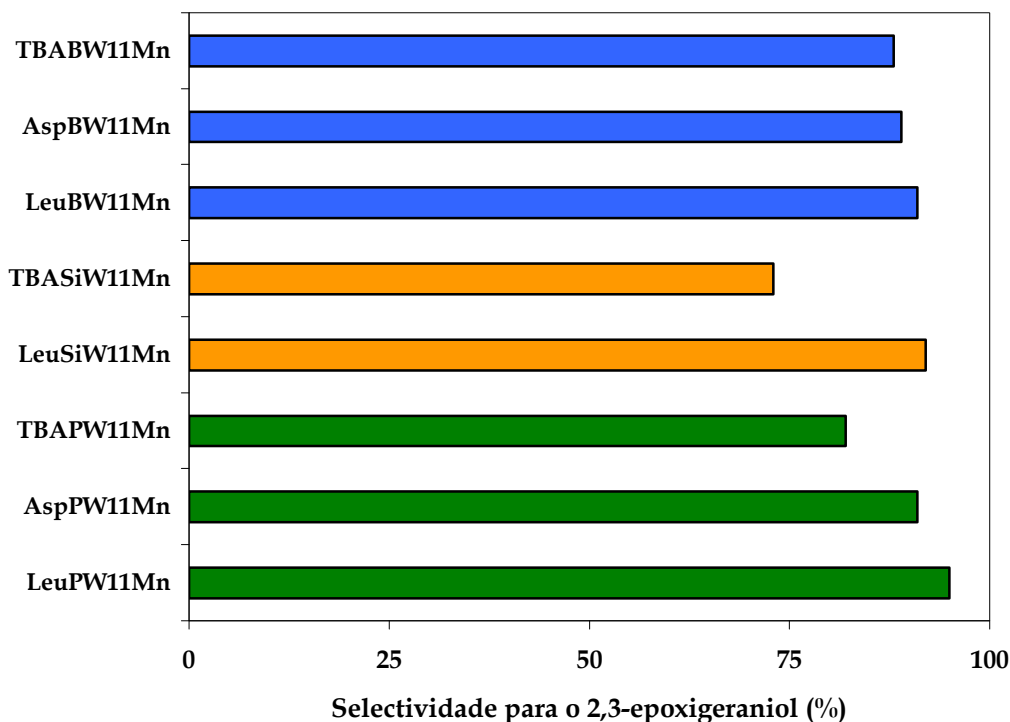
<sup>(d)</sup> Referência [4].

<sup>(e)</sup> Referência [3].

A Figura 3.6 apresenta os valores de selectividade obtidos para o 2,3-epoxigeraniol. Nesta figura pode-se observar que, tanto os catalisadores com catiões quirais como os de TBA apresentam elevada selectividade para o 2,3-epoxigeraniol. Os catalisadores LeuPW<sub>11</sub>Mn e AspPW<sub>11</sub>Mn são mais selectivos para o 2,3-epoxigeraniol, do que o respectivo anião de TBA. O mesmo também se verifica para o LeuSiW<sub>11</sub>Mn, que apresenta maior selectividade para o 2,3-epoxigeraniol do que o TBASiW<sub>11</sub>Mn. Relativamente aos borotungstos, observa-se que apresentam selectividade semelhante para o 2,3-epoxigeraniol, independentemente do contra-catião.

Relativamente ao efeito do tempo na selectividade do 2,3-epoxigeraniol, verifica-se que, na presença de LeuPW<sub>11</sub>Mn, AspPW<sub>11</sub>Mn e LeuSiW<sub>11</sub>Mn ela é máxima na primeira hora de reacção, observando-se um ligeiro decréscimo até às 3 horas. Pelo contrário, ao fim de 1 hora de reacção, os catalisadores LeuBW<sub>11</sub>Mn e AspBW<sub>11</sub>Mn apresentam, respectivamente, 91 e 89% de selectividade para o

2,3-epoxigeraniol, verificando-se o mesmo valor de selectividade ao fim de 3 horas de reacção.

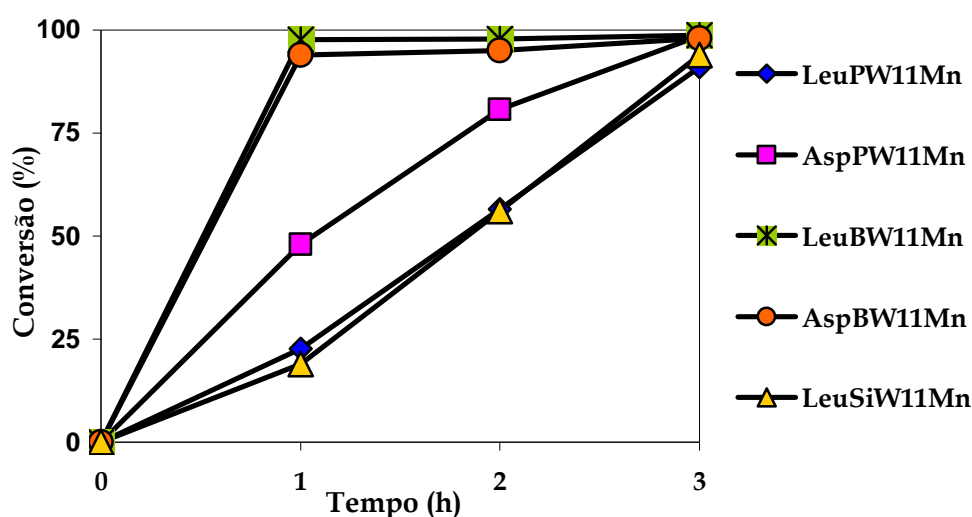


**Figura 3.6** Valores de selectividade para o 2,3-epoxigeraniol obtidos na reacção de oxidação do geraniol, nas condições B.

A Figura 3.7 ilustra o perfil da reacção de oxidação do geraniol catalisada pelos polianiões mono-substituídos por  $Mn^{III}$ , sob a forma de sais de catiões quirais.

Como se pode observar na Figura 3.7, a conversão do geraniol aumentou ao longo do tempo quando se usou qualquer um dos catalisadores e, na maioria das reacções, a conversão foi elevada (próxima dos 100%). Para LeuBW<sub>11</sub>Mn e AspBW<sub>11</sub>Mn a conversão é quase total ao fim de 1 hora, como já se verificou em trabalho anterior para os sais de TBA [3,4].

De acordo com os resultados catalíticos obtidos e discutidos neste trabalho, pode-se concluir que os novos catalisadores preparados podem ser usados como catalisadores na oxidação do geraniol, sendo extremamente eficientes e selectivos para a obtenção do epóxido na posição 2,3.



**Figura 3.7** Evolução da reacção de oxidação do geraniol catalisada por diferentes POMs, nas condições B, num período de 3 horas.

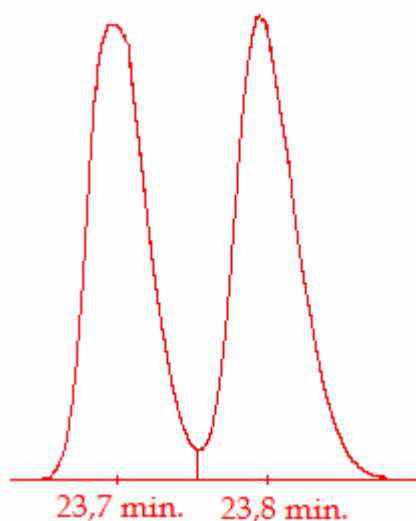
Em estudos anteriores, em que a epoxidação se dá preferencialmente na posição C<sub>2</sub>-C<sub>3</sub>, este facto tem sido explicado pela formação de um complexo envolvendo o centro metálico, o oxidante e o substrato, podendo haver coordenação através do grupo hidroxilo [24,25,26].

A formação de tais complexos não é muito provável no nosso trabalho, uma vez que o Mn apresenta apenas uma posição coordenante e o W está hexacoordenado. Contudo, a possível associação do substrato com o anião através de pontes de hidrogénio na proximidade do centro metálico, em vez da coordenação directa, pode levar a um mecanismo similar ao proposto [24,25].

No nosso trabalho e com o objectivo de estudar a enantioselectividade associada ao processo, procedeu-se à oxidação do geraniol, mas empregando uma coluna quiral para controlar a evolução da reacção, que permitisse a observação dos enantiómeros formados. Para tal também se usou, como base de comparação, o sal de TBA do anião PW<sub>11</sub>Mn.

A oxidação do geraniol realizou-se nas condições B, durante um período de 3 horas, controlando a evolução da reacção por GC. Após três horas de reacção, observou-se que o geraniol foi 100% convertido e que o produto maioritário era o

2,3-epoxigeraniol, como já se havia verificado. No final da reacção, lavou-se a mistura reaccional com água, extraiu-se a fase orgânica com diclorometano e evaporou-se o solvente à secura. Recolheu-se então uma alíquota do óleo que ficou nas paredes do balão, diluiu-se em  $\text{CH}_3\text{CN}$  e analisou-se a solução resultante no GC, no programa de temperatura habitual. Observou-se um pico maioritário, com o tempo de retenção correspondente ao 2,3-epoxigeraniol. Outra pequena alíquota foi analisada por RMN de  $^1\text{H}$ , o que permitiu identificar o 2,3-epoxigeraniol por comparação com o espectro publicado [27]. Depois de confirmar a presença do 2,3-epoxigeraniol, voltou-se a fazer a análise por cromatografia gasosa com uma coluna quirai (Coluna Agilent Cyclosilb, 30m x 0,25mm x 0,25  $\mu\text{m}$ ). Visando a resolução completa dos picos cromatográficos, foi possível observar, com uma velocidade de gás de arrasto inferior à do programa habitual, dois picos cromatográficos com a mesma área, os quais identificámos como os dois enantiómeros do 2,3-epoxigeraniol (Figura 3.8).



**Figura 3.8** Cromatograma parcial, representativo dos dois isómeros do 2,3-epoxigeraniol, separados numa coluna de GC quirai (Coluna Agilent Cyclosilb), usando como catalisador  $\text{TBAPW}_{11}\text{Mn}$ .

Deste modo, foi possível constatar que, com a utilização isolada de  $\text{TBAPW}_{11}\text{Mn}$ , não é possível obter qualquer excesso enantiomérico, tal como previsto, uma vez que não existe no meio reaccional nenhum indutor de enantioselectividade. O



excesso enantiomérico de uma mistura corresponde à diferença entre as quantidades de isómeros *R* e *S* formados numa reacção enantiosselectiva, expressa na forma de percentagem.

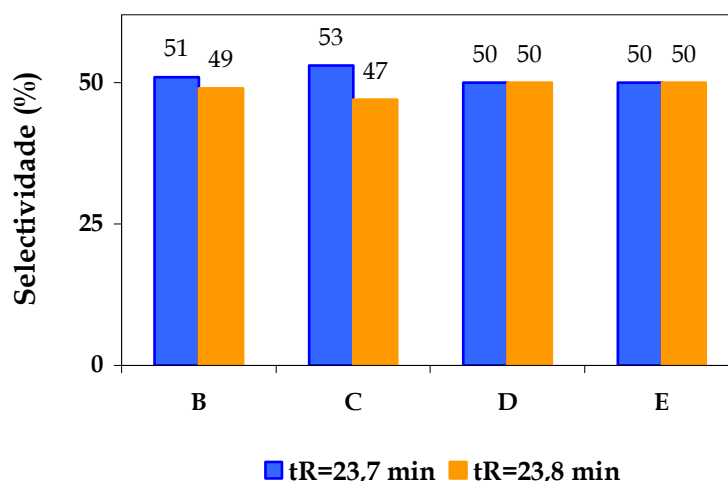
Na expectativa de induzir um excesso enantiomérico de um dos epóxidos resultantes da oxidação do geraniol, estudou-se a reacção usando as condições reaccionais iniciais, mas adicionando ao sistema um componente quiral; importava saber se a adição de um agente quiral, como o polímero catiónico derivado da polilisina, induzia alguma enantiosselectividade, sem comprometer a conversão. Neste caso, aproximadamente 5 minutos após a adição do aminoácido quiral, verificou-se a descoloração da solução, que inicialmente era rosa. Após 3 horas de reacção, constatou-se que o geraniol não foi convertido em nenhum produto detectável por GC. Possivelmente devido à acidez da solução ocorreu a destruição do catalisador. Nestas condições era de esperar a formação de  $[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$  [28]. O facto de não se verificar a oxidação do geraniol, não está de acordo com os resultados obtidos em trabalho anterior com  $\text{TBA}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$  [4]. A mistura electrostática do polianião com os grupos  $^+\text{NH}_3$  da polilisina deve ser responsável pela diminuição da actividade catalítica do  $[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$ .

Numa segunda fase deste estudo, foram realizados ensaios catalíticos com o composto  $\text{LeuPW}_{11}\text{Mn}$ . Os ensaios foram efectuados nas condições B e noutras condições, designadas condições C, D e E, apresentadas na Tabela 3.5. Note-se que estas condições estudadas apenas diferem entre si na razão substrato:catalisador.

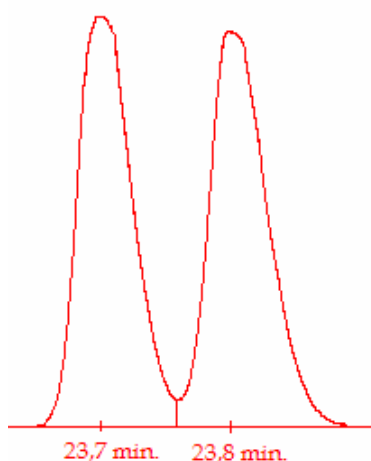
**Tabela 3.5** Condições experimentais utilizadas na oxidação do geraniol, catalisada por  $\text{LeuPW}_{11}\text{Mn}$ , em sistema homogéneo.

Condições	B	C	D	E
<b>n(<math>\text{LeuPW}_{11}\text{Mn}</math>)</b>	3 $\mu\text{mol}$	9 $\mu\text{mol}$	30 $\mu\text{mol}$	300 $\mu\text{mol}$
<b>n(geraniol)</b>	1 mmol	1 mmol	1 mmol	1 mmol
<b>n(<math>\text{H}_2\text{O}_2</math>, 30%)</b>	4,5 mmol	4,5 mmol	4,5 mmol	4,5 mmol
<b>V(<math>\text{CH}_3\text{CN}</math>)</b>	1,5 mL	1,5 mL	1,5 mL	1,5 mL
<b>Sub./Catal.</b>	<b>333</b>	<b>111</b>	<b>33</b>	<b>3</b>

Na Figura 3.9 é possível comparar os resultados obtidos para cada uma das condições seleccionadas, em termos de selectividade para os dois isómeros do 2,3-epoxigeraniol e na Figura 3.10 mostra-se o cromatograma parcial obtido nas condições C. De facto, verificou-se que nas condições C, para uma razão substrato/catalisador igual a 111, se observa um ligeiro excesso do enantiómero com tempo de retenção menor,  $t_R=23,7$  min..



**Figura 3.9** Selectividade para os dois enantiómeros do 2,3-epoxigeraniol nas condições B, C, D e E, utilizadas na oxidação do geraniol catalisada por LeuPW<sub>11</sub>Mn.



**Figura 3.10** Cromatograma parcial, representativo dos dois isómeros do 2,3-epoxigeraniol, separados numa coluna de GC quiral (Coluna Agilent Cyclosilb), nas condições C usando como catalisador LeuPW<sub>11</sub>Mn.

Nas condições D e E, onde a quantidade de catalisador é superior a C, não se observa qualquer excesso enantiomérico, isto é, a utilização de 30 ou 300  $\mu\text{mol}$  não induz a formação de nenhum dos isómeros em excesso relativamente ao outro. Por outro lado, nas condições B observa-se apenas diferença de 2% no valor da selectividade para os dois enantiómeros. Ou seja, parece haver uma quantidade óptima de catalisador para se poder observar um ligeiro excesso enantiomérico. Dos resultados aqui apresentados, podemos afirmar que o grupo hidroxilo parece ser o responsável pela regioselectividade evidenciada para este sistema, como discutido anteriormente e, relativamente à enantioselectividade, parece ser o catalisador quiral o responsável pela formação de um isómero em ligeiro excesso relativamente ao outro.

### 3.4 CONSIDERAÇÕES FINAIS

No trabalho realizado estudaram-se as potencialidades catalíticas dos novos compostos com catiões derivados do S-leucinato de metilo e S-aspartato de dimetilo dos polioxotungstatos do tipo Keggin, mono-substituídos por  $\text{Fe}^{\text{III}}$  e  $\text{Mn}^{\text{III}}$ , na oxidação do ciclooctano e do geraniol. Os novos compostos provaram ser catalisadores eficientes na oxidação do ciclooctano e do geraniol pelo peróxido de hidrogénio.

A percentagem de conversão do ciclooctano na presença dos catalisadores de  $\text{Fe}^{\text{III}}$  foi sempre superior a 65% e para os catalisadores de  $\text{Mn}^{\text{III}}$  sempre superior a 30%. Nas condições testadas o ciclooctano origina predominantemente os respectivos cetona e hidroperóxido. Na presença dos novos compostos a reacção de oxidação do geraniol origina, com elevada selectividade para o 2,3-epoxigeraniol (>80%), elevados valores de conversão (>90%).

As condições estudadas para a oxidação do geraniol, não permitiram obter valores de enantioselectividade significativos, obtendo-se os melhores valores para as

condições B e C; uma vez que entre as condições B e C, a gama de trabalho é larga, será de tentar otimizar, em trabalho futuro, novas condições reaccionais.

### 3.5 REFERÊNCIAS

- 1 Balula, M.S.S., Santos, I.C.M.Q., Simões, M.M.S., Neves, M.G.P.M.S., Cavaleiro, J.A.S., Cavaleiro, A.M.V., *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **2004**, 222, 159.
- 2 Santos, I.C.M.S., Balula, M.S.S., Simões, M.M.Q., Neves, M.G.P.M.S., Cavaleiro, J.A.S., Cavaleiro, A.M.V., *Synlett*, **2003**, 1643.
3. Santos, I.C.M.S., Simões, M.M.Q., Pereira, M.M.M.S., Martins, R.R.L., Neves, M.G.P.M.S., Cavaleiro, J.A.S., Cavaleiro, A.M.V., *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **2003**, 195, 253.
- 4 Balula, M.S.S., *Tese de Doutoramento*, Universidade de Aveiro, **2003**.
- 5 Simões, M.M.Q., Santos, I.C.M.S., Balula, M.S.S., M.M.Q., Neves, M.G.P.M.S., Cavaleiro, J.A.S., Cavaleiro, A.M.V., *Catal. Today*, **2004**, 91, 211.
- 6 Hill, C.L., Renneke, R.F., Faraj, M., *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **1991**, 66, 21.
- 7 Nam, W., Yang, S.J., Kim, H., *Bull. Korean Chem. Soc.*, **1996**, 17, 625.
- 8 Mizuno, N., Misono, M., Nishiyama, Y., Seki, Y., Kiyoto, I., Nozaki, C., *Research on Chemical Intermediates*, **2000**, 26, 193.
- 9 Suss-Fink, G., Gonzalez, L., Shul'pin, G.B., *Appl. Catal. A: Gen.*, **2001**, 217, 111.
- 10 Neumann, R., Khenkin, A.M., *Chem. Commun.*, **1998**, 1967.
- 11 Jones, C.W., *Applications of Hydrogen Peroxide and Derivatives*, The Royal Society of Chemistry, 1999.
- 12 Gozzo, F., *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **2001**, 171, 1.
- 13 Sawyer, D.T., *Coord. Chem. Rev.*, **1997**, 165, 297.
- 14 Silvestre, A.J.D., Cavaleiro, J.A.S., Silva, A.M.S., Delmond, B., Filliatre, C., *Heterocyclic Commun.*, **1996**, 2, 371.
- 15 Silvestre, A.J.D., Cavaleiro, J.A.S., Silva, A.M.S., Delmond, B., Filliatre, C., *J. Chem., Res. (S)*, **1997**, 228.

- 16 Martins, R.L., Neves, M.G.P.M.S., Silvestre, A.J.D., Silva, A.M.S., Cavaleiro, J.A.S., *J. Mol. Catal. A: Chem*, **1999**, 137, 41.
- 17 Cavaleiro, J.A.S., Nascimento, G.M.S.F.C., Neves, M.G.P.M.S., Pinto, M.T., Silvestre, A.J.D., Vicente, M.G.H., *Tetrahedron Lett.*, **1996**, 37, 1893.
- 18 Euman, W.F., *Chemistry of Monoterpenes in Encyclopedic Bradbook*, Paul C. Cassman (ed.), Marcel Dekker Inc., Nova Iorque, **1985**.
- 19 Coomis, W.D., Eroteau, R., Trumpf, R.K.S., *The Biochemistry of Plants*, Academic Press, Londres, **1980**, 4.
- 20 Sheldon, R.A., Kochi, J.K., *Applied Homogeneous Catalysis with Organometallic Coumponds*, Cornils, B., Herrmann, W.A., (Eds.), VCH, Weinheim, **1996**, 1, 411.
- 21 Sakaguchi, S., Nishiyama, Y., Ishii, Y., *J. Org. Chem.*, **1996**, 61, 5307.
- 22 Droege, M.W., Finke, R.G., *J. Mol. Catal.*, **1991**, 69, 323.
- 23 Neumann, R., Juwiler, D., *Tetrahedron*, **1996**, 52, 8781.
- 24 Katsuki, T., em Beller, M., Bolm, C., (Eds.), *Transition Metals for Organic Synthesis*, Vol. 2, Wiley, Weinheim, 1998.
- 25 Thiel, W.R., em Beller, M., Bolm, C., (Eds.), *Transition Metals for Organic Synthesis*, Vol. 2, Wiley, Weinheim, 1998.
- 26 Sakaguchi, S., Nishiyama, Y., Ishii, Y., *J. Org. Chem.*, **1996**, 61, 5307.
- 27 Martins, R.L., *Tese de Mestrado*, Universidade de Aveiro, **2000**.
- 28 Tourné, C.M., Tourné, G.F., Malik, S.A., Weakley, T.J.R., *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **1970**, 32, 3875.



# CAPÍTULO IV

---

**Oxidação de Alquil e Cicloalquilbenzenos  
Catalisada por Polioxotungstatos**





## **OXIDAÇÃO DE ALQUIL E CICLOALQUILBENZENOS CATALISADA POR POLIOXOTUNGSTATOS**

### **4.1 CONSIDERAÇÕES INICIAIS**

A oxidação de alquilbenzenos, nomeadamente a oxidação da cadeia alquílica, é reconhecidamente um processo industrialmente importante [1]. A oxidação selectiva da ligação C-H benzílica constitui uma via potencial para a funcionalização destes compostos em derivados oxigenados como peróxidos, álcoois, aldeídos, cetonas e ácidos. Em particular, a selectividade de uma reacção para produzir derivados oxigenados específicos, como os peróxidos, é de crucial importância [2].

Os produtos de tais oxidações, como a acetofenona e a benzofenona, por exemplo, são importantes intermediários em áreas como a agroquímica, a perfumaria, a indústria farmacêutica e a química de polímeros. O método usual de produção de cetonas aromáticas é através da acilação de Friedel-Crafts de compostos aromáticos por um haleto de acilo ou um anidrido, usando cloreto de alumínio anidro como catalisador. Este processo leva, no entanto, à formação de um grande volume de desperdícios [3]. Há, no entanto, referências à preparação da acetofenona pela oxidação homogénea, em fase líquida, de alquilbenzenos pelo oxigénio do ar usando compostos de metais de transição (Co, Mn, Cu ou Fe) como catalisadores [4]. Recentemente, o grupo de investigação de Química Orgânica da Universidade de Aveiro estudou a oxidação do etilbenzeno pelo peróxido de hidrogénio na presença de várias metaloporfirinas de Mn(III) em acetonitrilo e à temperatura ambiente. Para todos os catalisadores testados os autores observaram valores de conversão entre 57-64% e identificaram dois produtos principais: 1-feniletanol e acetofenona [5].

A transformação de cicloalquilbenzenos é igualmente um processo importante na obtenção de intermediários para diversas sínteses químicas. Em particular, a

oxidação da tetralina tem sido estudada com o objectivo de preparar álcoois benzílicos quirais [6], 2-hidroxi-1-tetralona usada na preparação de antibióticos do tipo ácido aureólico [7] e 1-tetralona, intermediário chave na preparação comercial de 1-naftol [8].

Neste capítulo serão apresentados os resultados da oxidação, em fase homogénea, de etilbenzeno, indano e tetralina com peróxido de hidrogénio, catalisada por polioxotungstatos do tipo Keggin, mono-substituídos por Fe<sup>III</sup> e Mn<sup>III</sup>.

## 4.2 OXIDAÇÃO DE ETILBENZENO

Ao longo dos últimos anos foram publicados alguns trabalhos referentes à oxidação de etilbenzeno utilizando polioxometalatos como catalisadores, em sistemas não fotoquímicos. Attanasio *et al.* [9] referiram a oxidação do etilbenzeno com peróxido de hidrogénio a 35% na presença de TBA<sub>3</sub>PM<sub>12</sub>O<sub>40</sub> (M=Mo ou W). A reacção ocorreu a 80 °C, em acetonitrilo e, após 60 minutos de reacção, observou-se 17% de conversão do etilbenzeno em acetofenona (81%) e 1-feniletanol (19%). Quando os mesmos autores usaram o ião lacunar TBA<sub>4</sub>H<sub>3</sub>PW<sub>11</sub>O<sub>39</sub> observaram o mesmo valor de conversão, mas a selectividade para a acetofenona baixou para 77%.

Mizuno *et al* verificaram que o sal de TBA do anião tri-substituído [PW<sub>9</sub>O<sub>37</sub>{Fe<sub>2</sub>Ni(Oac)<sub>3</sub>}]<sup>10-</sup> deu origem a 17 % de conversão do etilbenzeno em acetofenona (73%), 1-feniletanol (26%) e benzaldeído (1%) ao fim de 91 horas de reacção a 82 °C, sem solvente [10,11]. Em 1996, Misono *et al* [12] referiram a oxidação do etilbenzeno pelo hidroperóxido de *t*-butilo (TBHP) na presença do anião SiW<sub>11</sub>Ru em benzeno a 60 °C. Ao fim de 2 horas de reacção os autores registaram 95% de conversão do TBHP e o etilbenzeno deu origem à acetofenona (3%), 1-feniletanol (6%) e 2-feniletanol (4%), valores de rendimento baseados no TBHP convertido. Relativamente à percentagem de conversão do etilbenzeno, os autores não fornecem qualquer informação.

Neumann *et al* [13] estudaram a oxidação do etilbenzeno pelo peróxido de hidrogénio em ácido acético a 80 °C na presença de  $H_yXM_{12-x}V_xO_{40}$  (X= Si ou P; M= Mo ou W; x= 1 ou 2). Os produtos habituais são maioritariamente aldeídos ou cetonas, acompanhados por pequenas quantidades de acetatos e/ou ácidos carboxílicos. Os autores registaram que a substituição parcial do átomo adenda pelo vanádio na estrutura de Keggin dá origem a um catalisador significativamente mais potente na oxidação da cadeia lateral dos alquilbenzenos.

Neumann e colaboradores [14] também estudaram a oxidação do etilbenzeno pelo ozono na presença do complexo  $Li_{12}[Mn^{II}_2ZnW(ZnW_9O_{34})_2]$ , num meio reaccional homogéneo constituído por álcool *t*-butílico e água e arrefecido a 2 °C. Ao fim de 45 minutos de reacção, o etilbenzeno transformou-se em 85% de acetofenona e 15 % de 1-feniletanol.

Existem ainda algumas referências à oxidação de outros alquilbenzenos catalisadas por polioxometalatos [11,13,15].

No nosso trabalho, a oxidação do etilbenzeno com peróxido de hidrogénio, em acetonitrilo, catalisada pelos complexos de TBA dos aniões de Keggin mono-substituídos por  $Fe^{III}$ , nomeadamente  $TBAPW_{11}Fe$  e  $TBASiW_{11}Fe$ , foi efectuada em duas condições reaccionais distintas. As condições experimentais designadas por condições A (Tabela 4.1) foram estabelecidas com base em trabalho anterior, desenvolvido no nosso grupo de investigação [16]. Considerando importante avaliar a actividade catalítica dos mesmos catalisadores na presença de maior quantidade de oxidante definiram-se também as condições designadas por B (Tabela 4.1). É de realçar que as condições A e B estudadas diferem apenas na relação substrato/  $H_2O_2$  e que, em ambas, se utiliza um excesso de peróxido de hidrogénio.

As reacções foram controladas durante um período de 36 horas e a concentração dos produtos, bem como a sua identificação, foram estabelecidas por GC-MS.

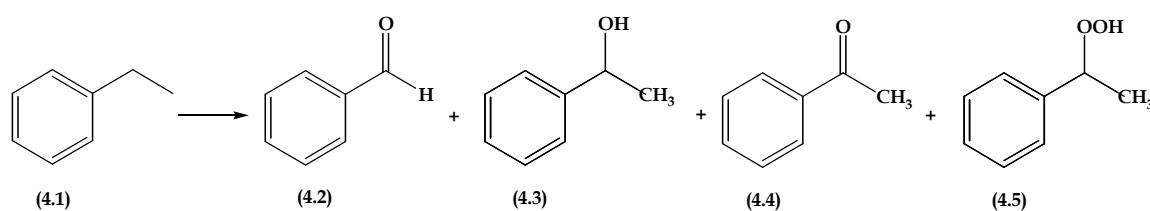
A análise das misturas reaccionais resultantes da oxidação do etilbenzeno por GC-MS permitiu a identificação de quatro produtos: benzaldeído (4.2), 1-feniletanol

(4.3), acetofenona (4.4) e hidroperóxido de  $\alpha$ -metilbenzilo (4.5) (Esquema 4. 1). Observou-se ainda a formação de estireno, embora em quantidade vestigiais (<1%).

**Tabela 4.1** Condições experimentais utilizadas na oxidação do etilbenzeno.

Condições	A	B
n(Catalisador)	1,5 $\mu$ mol	1,5 $\mu$ mol
n(Etilbenzeno))	1 mmol	1 mmol
n(H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , 30%)	4 mmol	9,8 mmol
V(CH <sub>3</sub> CN)	3 mL	3 mL
Temperatura	80°C	80°C
Observação	Sem luz	Sem luz
Substrato:H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	1:4	1:9,8

A identificação dos produtos foi realizada por GC-MS, comparando o seu espectro de massa com os dados da livreria do equipamento, assim como pela injeção simultânea dos padrões comerciais existentes dos produtos (4.2), (4.3) e (4.4).



**Esquema 4. 1**

Os resultados obtidos na oxidação do etilbenzeno usando o sistema com grande excesso de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (condições B) e o sistema com menos H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (condições A), ao fim de 36 horas de reação, estão resumidos na Tabela 4.2.

Para os aniões SiW<sub>11</sub>Fe e PW<sub>11</sub>Fe, nas condições A, as conversões de etilbenzeno observadas são de 50% com um TON igual a 333 e 38% com TON igual a 253, respectivamente. No caso das condições B, as conversões de etilbenzeno subiram

para 94% e 98% com os respectivos TON de 626 e 653, respectivamente para  $\text{SiW}_{11}\text{Fe}$  e  $\text{PW}_{11}\text{Fe}$ .

**Tabela 4.2** Resultados da reacção de oxidação do etilbenzeno catalisada por  $\text{TBAPW}_{11}\text{Fe}$  e  $\text{TBASiW}_{11}\text{Fe}$  após 36 horas de reacção nas condições A<sup>(a)</sup> e B<sup>(b)</sup>.

Cond.	Catalisador	Conversão (%)	TON <sup>(c)</sup>	Selectividade (%)			
				(4.2)	(4.3)	(4.4)	(4.5)
A	$\text{TBAPW}_{11}\text{Fe}$	38	253	31	3	47	19
	$\text{TBASiW}_{11}\text{Fe}$	50	333	41	4	54	1
B	$\text{TBAPW}_{11}\text{Fe}$	98	653	2	4	36	57
	$\text{TBASiW}_{11}\text{Fe}$	94	626	3	5	35	57

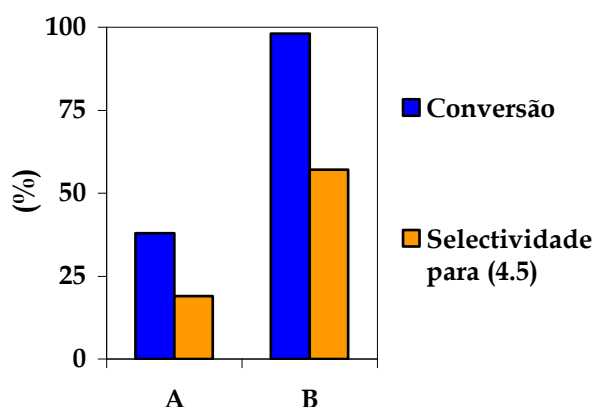
<sup>(a)</sup> 1 mmol de etilbenzeno,  $1,5 \times 10^{-3}$  mmol de POM, 3 mL de  $\text{CH}_3\text{CN}$ , 4 mmol de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , à temperatura de 80 °C e ao abrigo da luz.

<sup>(b)</sup> Igual às condições A excepto a quantidade de  $\text{H}_2\text{O}_2$  em que se usou 9,8 mmol de  $\text{H}_2\text{O}_2$ .

<sup>(c)</sup> Quantidade em moles de todos os produtos a dividir pela quantidade de catalisador, após 36 horas de reacção.

Regra geral, a conversão de etilbenzeno nos correspondentes produtos de oxidação mostrou-se muito mais eficiente quando se utilizou grande excesso de peróxido de hidrogénio (condições B) (Figura 4.1). Por outro lado, os resultados demonstraram que as condições A são mais selectivas para a obtenção de benzaldeído e acetofenona, enquanto as condições B são mais selectivas para a acetofenona e hidroperóxido de  $\alpha$ -metilbenzilo. As reacções com 9,8 mmol de oxidante por milimole de substrato induzem a formação do hidroperóxido de  $\alpha$ -metilbenzilo como produto maioritário, ao fim de 36 horas de reacção (Figura 4.1).

Atendendo ao facto dos resultados obtidos nas condições B se terem revelado superiores, quer em termos de conversão, quer em termos de selectividade para o hidroperóxido de  $\alpha$ -metilbenzilo, relativamente às condições A, estendeu-se o estudo da oxidação do etilbenzeno aos restantes catalisadores ( $\text{TBABW}_{11}\text{Fe}$  e  $\text{TBAXW}_{11}\text{Mn}$ , X = P, Si, B) usando as condições B. Os resultados obtidos estão representados na Tabela 4.3.



**Figura 4.1** Valores de conversão e selectividade para o hidropéroxido de  $\alpha$ -metilbenzilo na oxidação do etilbenzeno catalisada por TBAPW<sub>11</sub>Fe, nas condições A e B, ao fim de 36 horas de reacção.

O etilbenzeno não sofreu qualquer oxidação quando a reacção foi realizada nas mesmas condições, sem catalisador.

**Tabela 4.3** Resultados da reacção de oxidação do etilbenzeno, após 36 horas, catalisada por diferentes POMs, nas condições B. <sup>(a)</sup>

Catalisador	Conversão	TON <sup>(b)</sup>	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> mmol <sup>(c)</sup>	Selectividade (%)			
				(4.2)	(4.3)	(4.4)	(4.5)
TBAPW <sub>11</sub> Fe	98	653	4,5	2	4	36	57
TBASiW <sub>11</sub> Fe	94	626	5,4	3	5	35	57
TBABW <sub>11</sub> Fe <sup>(d)</sup>	95	627	9,8	7 (6)	11(11)	80 (70)	0 (12)
TBAPW <sub>11</sub> Mn	99	659	2,0	3	3	41	52
TBASiW <sub>11</sub> Mn	99	659	7,3	6	5	39	49
TBABW <sub>11</sub> Mn	40	266	8,0	4	4	41	50

<sup>(a)</sup> 1 mmol de etilbenzeno,  $1,5 \times 10^{-3}$  mmol de POM, 3 mL de CH<sub>3</sub>CN, 9,8 mmol de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, à temperatura de 80 °C e ao abrigo da luz.

<sup>(b)</sup> Quantidade em moles de todos os produtos a dividir pela quantidade em moles de catalisador, após 36 horas.

<sup>(c)</sup> Quantidade de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> consumida durante a reacção.

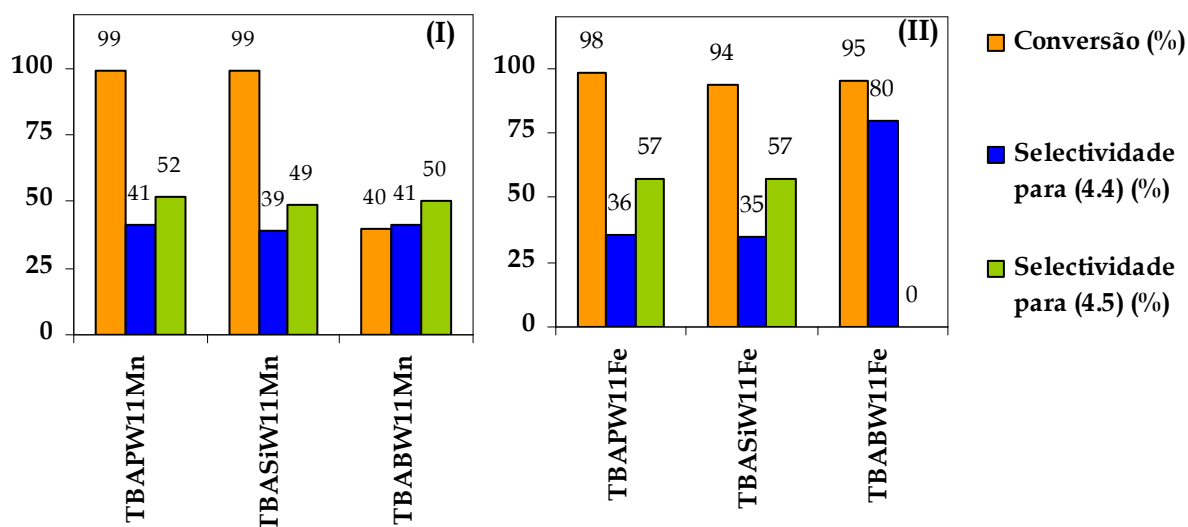
<sup>(d)</sup> Resultados ao fim de 9 horas de reacção.

Após 36 horas de reacção, na presença dos sais de TBA dos aniões  $PW_{11}Fe$ ,  $SiW_{11}Fe$ ,  $BW_{11}Fe$ ,  $PW_{11}Mn$  e  $SiW_{11}Mn$ , praticamente todo o etilbenzeno foi convertido (Figura 4.2). Para estes catalisadores, observam-se elevados valores de TON ( $>625$ ). Independentemente do metal de transição ser  $Fe^{III}$  ou  $Mn^{III}$ , os aniões de fósforo e sílcio não apresentam variações significativas no valor da conversão do etilbenzeno, assim como na selectividade dos produtos.

Na presença de todos os catalisadores, à excepção do  $BW_{11}Fe$ , o hidroperóxido de  $\alpha$ -metilbenzilo, seguido da acetofenona, são os produtos maioritários (Figura 4.2). Os produtos (4.2) e (4.3) formam-se em pequenas quantidades. É de salientar ainda que os ensaios efectuados com os aniões  $PW_{11}Fe$  e  $SiW_{11}Fe$  demonstraram que estes são, regra geral, ligeiramente mais selectivos para o hidroperóxido de  $\alpha$ -metilbenzilo do que os mesmos aniões mono-substituídos por Mn, embora para estes últimos o hidroperóxido de  $\alpha$ -metilbenzilo seja também o produto maioritário.

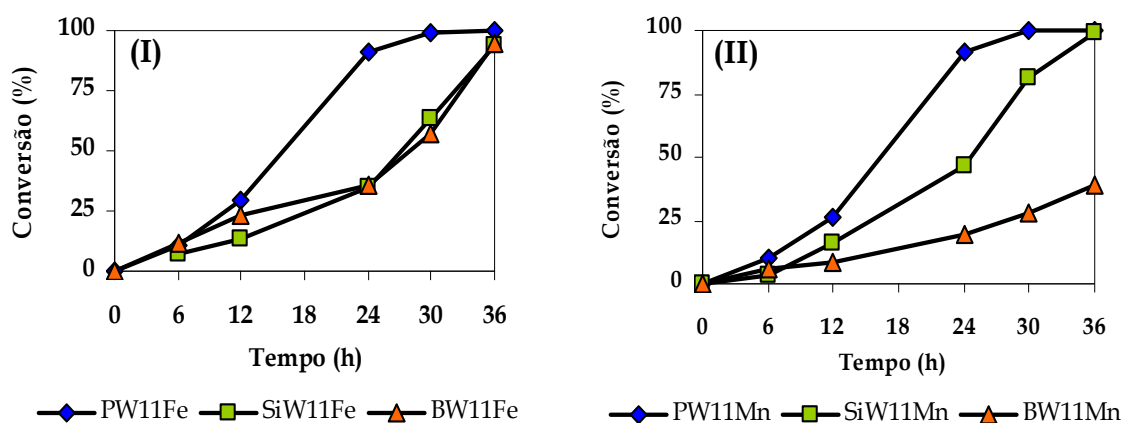
Na presença de  $BW_{11}Fe$  observa-se um comportamento diferente relativamente à selectividade dos produtos. Para este catalisador o produto maioritário é a acetofenona e os produtos (4.2) e (4.3) formam-se em quantidades ligeiramente superiores relativamente aos restantes catalisadores. Ao fim de 36 horas o rendimento em hidroperóxido é nulo, observando-se o aumento da selectividade em 1-feniletanol e acetofenona (Tabela 4.3). Estes resultados levam a concluir que, para o  $BW_{11}Fe$ , o hidroperóxido se decompõe no principal produto presente em solução, a acetofenona.

O borotungstato de  $Mn^{III}$ , embora apresente menor valor de conversão (Tabela 4.3 e Figura 4.2), ao contrário do borotungstato de  $Fe^{III}$  (Tabela 4.3 e Figura 4.2) apresenta elevada selectividade para o hidroperóxido de  $\alpha$ -metilbenzilo após 36 horas de reacção.



**Figura 4.2** Valores de conversão e de selectividade para os produtos (4.4) e (4.5) para a reacção de oxidação do etilbenzeno catalisada pelos aniões mono-substituídos por Mn<sup>III</sup> (I) e Fe<sup>III</sup> (II), nas condições B, ao fim de 36 horas de reacção.

A evolução da reacção de oxidação do etilbenzeno pelo peróxido de hidrogénio, catalisada pelos aniões mono-substituídos por Fe e por Mn está representada na Figura 4.3 (I) e (II), respectivamente.



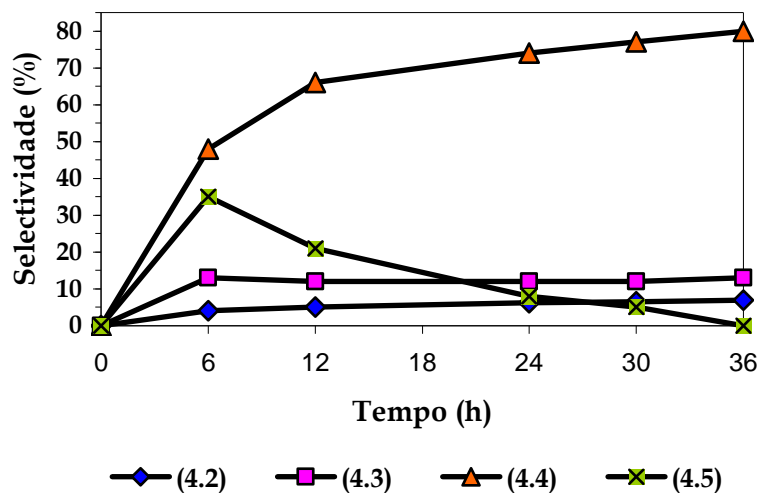
**Figura 4.3** Evolução da reacção de oxidação do etilbenzeno catalisada por diferentes aniões de Keggin mono-substituídos por Fe<sup>III</sup> (I) e Mn<sup>III</sup>(II), nas condições B.



Baseados na Figura 4.3, podemos concluir que os fosfotungstatos (Fe ou Mn) são os catalisadores mais activos. A eficiência da reacção de oxidação do etilbenzeno depende do catalisador utilizado, bem como das condições de reacção utilizadas.

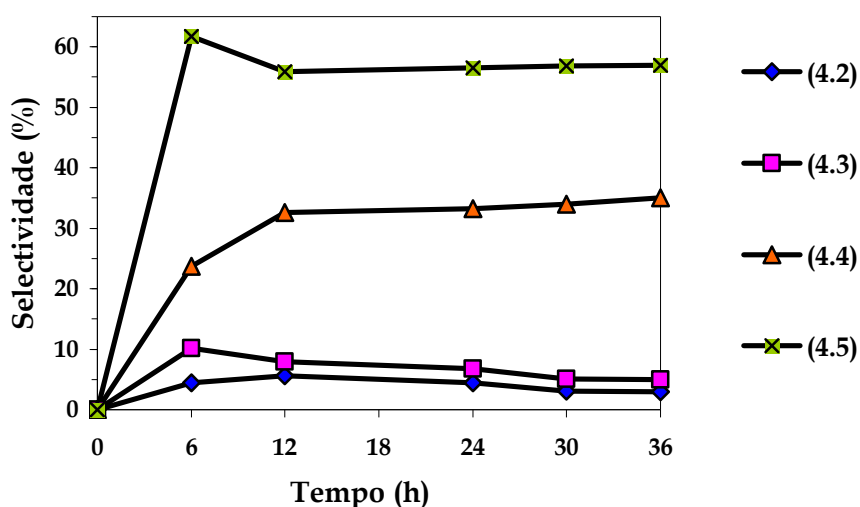
O anião  $PW_{11}Mn$ , na oxidação do etilbenzeno, revelou-se um catalisador bastante eficiente na utilização do peróxido de hidrogénio apresentando uma eficiência de 97%. No entanto, os aniões  $BW_{11}Fe$  e  $BW_{11}Mn$  foram os catalisadores menos eficientes na utilização do peróxido de hidrogénio. Após 36 horas de reacção apresentam uma eficiência de 18 e 10%, respectivamente, e praticamente todo o peróxido de hidrogénio adicionado inicialmente foi consumido. Tal facto leva-nos a concluir que, provavelmente, existirá competição entre as reacções de dismutação do peróxido de hidrogénio e de oxidação do etilbenzeno.

A Figura 4.4 representa a variação da selectividade dos produtos ao longo da reacção para o  $TBABW_{11}Fe$ . Na presença de  $TBABW_{11}Fe$  observa-se que a selectividade para o hidroperóxido de  $\alpha$ -metilbenzilo é máxima às 6 horas de reacção. Após esse tempo a sua selectividade vai diminuindo até que, após 36 horas de reacção, não se observa o hidroperóxido de  $\alpha$ -metilbenzilo.



**Figura 4.4** Valores de selectividade para os produtos obtidos na reacção de oxidação do etilbenzeno, catalisada por  $TBABW_{11}Fe$ , nas condições B.

A Figura 4.5 representa a variação da selectividade dos produtos para TBASiW<sub>11</sub>Fe. Este gráfico é representativo do observado para os restantes catalisadores de Fe e Mn. Para TBASiW<sub>11</sub>Fe observa-se que a selectividade para o hidroperóxido de  $\alpha$ -metilbenzilo é máxima às 6 horas de reacção, observando-se um ligeiro decréscimo até às 12 horas de reacção, permanecendo depois praticamente constante.

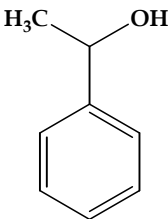
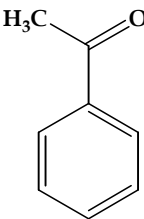
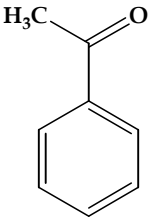


**Figura 4.5** Valores de selectividade para os produtos obtidos na reacção de oxidação do etilbenzeno, catalisada por TBASiW<sub>11</sub>Fe, nas condições B.

Atendendo ao conjunto de produtos obtidos, pensamos que se verifica a existência, em simultâneo, de diferentes tipos de reacções, nomeadamente a hidroperoxidação ou hidroxilação do etilbenzeno, a decomposição do hidroperóxido e a dismutação do peróxido de hidrogénio, catalisadas por POMs de Fe<sup>III</sup> e Mn<sup>III</sup>. Por outro lado, tendo em conta os resultados descritos neste trabalho, pensa-se também que o mecanismo de reacção seja de natureza radicalar. Com excepção do anião BW<sub>11</sub>Fe, quando foi usado um excesso de peróxido de hidrogénio a hidroperoxidação foi observada em maior extensão, isto é, observou-se a formação de maior quantidade de hidroperóxido.

Considerou-se importante aprofundar os estudos para compreender a formação dos produtos da reacção, procedendo à oxidação de potenciais precursores primários. Deste modo, efectuou-se a oxidação de 1-feniletanol (4.3) e acetofenona (4.4) com peróxido de hidrogénio, na presença do catalisador TBAPW<sub>11</sub>Fe, nas condições B utilizadas para a oxidação do etilbenzeno (Tabela 4.4). De acordo com os resultados obtidos, pode-se concluir que o 1-feniletanol é um precursor na obtenção da acetofenona. Como se pode constatar pelos resultados obtidos na oxidação do etilbenzeno para todos os catalisadores, a quantidade de 1-feniletanol nunca é elevada, ao contrário da quantidade de acetofenona. Por outro lado, a presença de quantidades vestigiais de estireno indicia que ocorre a desidrogenação oxidativa do etilbenzeno, uma vez que não se observou a sua formação por desidratação do 1-feniletanol.

**Tabela 4.4** Oxidação dos compostos (4.3) e (4.4) pelo H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> catalisada pelo TBAPW<sub>11</sub>Fe, nas condições B.

Substrato	[Conversão] <sup>(a)</sup> Tempo	Produtos [Selectividade] <sup>(a)</sup>
 <p>(4.3)</p>	<p>[50] 3h</p>	 <p>(4.4) [100]</p>
 <p>(4.4)</p>	<p>[0] 24h</p>	<p>Não ocorre reacção</p>

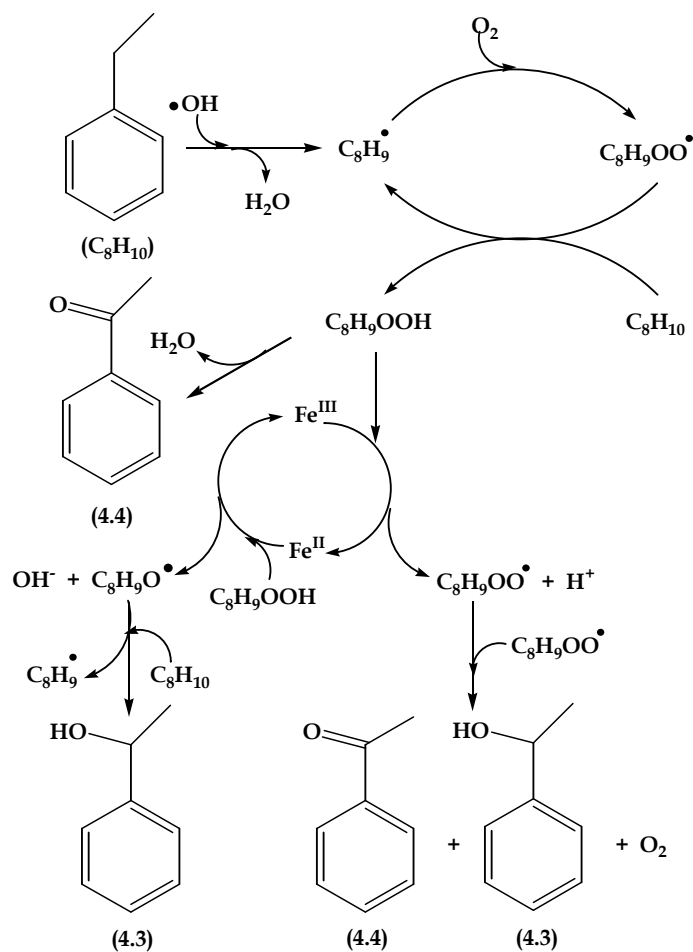
<sup>(a)</sup> Baseado na análise por GC.

Assume-se assim que o mecanismo para a reacção de oxidação do etilbenzeno, na presença dos aniões estudados, seja o mesmo que o proposto no capítulo 2 para a oxidação do ciclooctano, com o catalisador TBAPW<sub>11</sub>Fe. Para os compostos de Mn também se pensa que este tipo de mecanismo predomine.

Ordenando os resultados obtidos na oxidação do etilbenzeno na presença do fosfotungstato mono-substituído por Fe, é possível elaborar um esquema geral da reacção (Esquema 4.2).

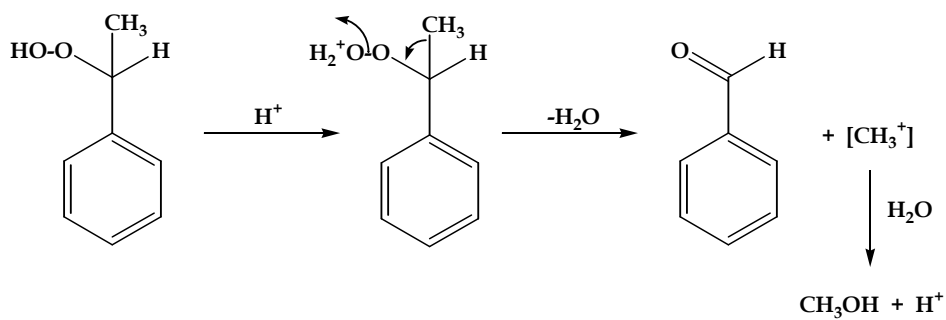
A formação do hidroperóxido deve ocorrer através de uma reacção radicalar em que a iniciação é promovida pela espécie metálica, gerando a espécie radicalar HO•, de maneira análoga ao referido para o ciclooctano (Equação (1) a (3) do Esquema 3.2). Esta espécie é a responsável pela iniciação do processo de oxidação do etilbenzeno.

O Esquema 4.2 explica a formação de um dos produtos maioritários resultantes da oxidação do etilbenzeno, o hidroperóxido de  $\alpha$ -metilbenzilo (C<sub>8</sub>H<sub>9</sub>OOH). Este mecanismo também explica a formação do 1-feniletanol (C<sub>8</sub>H<sub>9</sub>OH) e da acetofenona (C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>O) a partir de diferentes espécies. A acetofenona pode ser formada a partir do hidroperóxido de  $\alpha$ -metilbenzilo e também da espécie radicalar C<sub>8</sub>H<sub>9</sub>OO•. Por outro lado, como se observa na Tabela 4.4, a acetofenona também pode ser obtida a partir da oxidação do 1-feniletanol, o que nos permite concluir que, sendo a acetofenona um dos produtos maioritários, a sua formação ocorre via mecanismo de Fenton e via oxidação do álcool. Por sua vez, o 1-feniletanol é gerado apenas a partir das espécies radicalares C<sub>8</sub>H<sub>9</sub>OO• e C<sub>8</sub>H<sub>9</sub>O•.



Esquema 4.2

A formação de benzaldeído pode ser justificada através da cisão de uma ligação C-C do hidroperóxido de  $\alpha$ -metilbenzilo (Esquema 4.3), como acontece numa reacção secundária durante a produção de fenol e acetona na auto-oxidação de cumeno [16,17].



Esquema 4.3

### 4.3 OXIDAÇÃO DE INDANO E TETRALINA

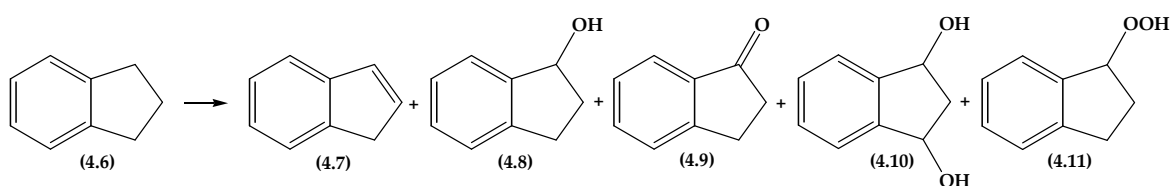
Alguns derivados do indano exibem odor e sabor característicos, sendo usados para a preparação de perfumes ou como agentes aromatizantes. A indanodiona é o núcleo de síntese de anticoagulantes, utilizados no tratamento de distúrbios da coagulação, como tromboflebites, embolismos pulmonares e certas condições cardíacas. Este composto inibe a síntese hepática da vitamina K, responsável pelo factor de coagulação. Por outro lado, derivados do indano também são usados como termossensibilizadores, agentes luminescentes e na indústria bioquímica.

Os métodos descritos para a oxidação do indano e da tetralina utilizam o oxigénio molecular e o peróxido de hidrogénio como oxidantes e baseiam-se em processos catalíticos envolvendo metais de transição [4,18,19,20,21,22,23] ou metaloporfirinas [24,25]. Neumann *et al.* estudaram a oxidação da tetralina na presença de polioxometalatos usando o peróxido de hidrogénio a 30% [13]. Os autores mostraram que os heteropolianíons do tipo  $[PV_2W_{10}O_{40}]^{5-}$  e  $[PV_2Mo_{10}O_{40}]^{5-}$  são catalisadores eficientes na oxidação da tetralina à respectiva cetona, obtendo-a com selectividades na ordem dos 90%, para uma conversão acima dos 35%. Ishii e os seus colaboradores também estudaram a oxidação da tetralina e do indano pelo oxigénio molecular na presença de molibdovanadofosfatos [15]. O autor observou conversões de 33% para a tetralina e 74% para o indano e elevados valores de selectividade para as respectivas cetonas. No que diz respeito à utilização de polioxometalatos como catalisadores na oxidação do indano e da tetralina esta é ainda bastante reduzida.

Neste subcapítulo pretende-se estudar a actividade catalítica dos sais de TBA dos aniões tipo Keggin mono-substituídos por  $Fe^{III}$ , nomeadamente  $TBAPW_{11}Fe$ ,  $TBASiW_{11}Fe$  e  $TBABW_{11}Fe$  na oxidação do indano e da tetralina.

### 4.3.1 OXIDAÇÃO DE INDANO

De uma forma aparentemente lógica, as primeiras reacções de oxidação do indano foram realizadas usando TBAPW<sub>11</sub>Fe como catalisador em condições semelhantes às da oxidação do etilbenzeno (condições A e B, tabela 4.1). Após 24 horas de reacção, nas condições testadas, obtiveram-se vários produtos: 1-indeno (4.7), 1-indanol (4.8), 1-indanona (4.9), 1,3-di-hidroxiindano (4.10) e 1-hidroperoxiindano (4.11) (Esquema 4.4 e Figura 4.6).

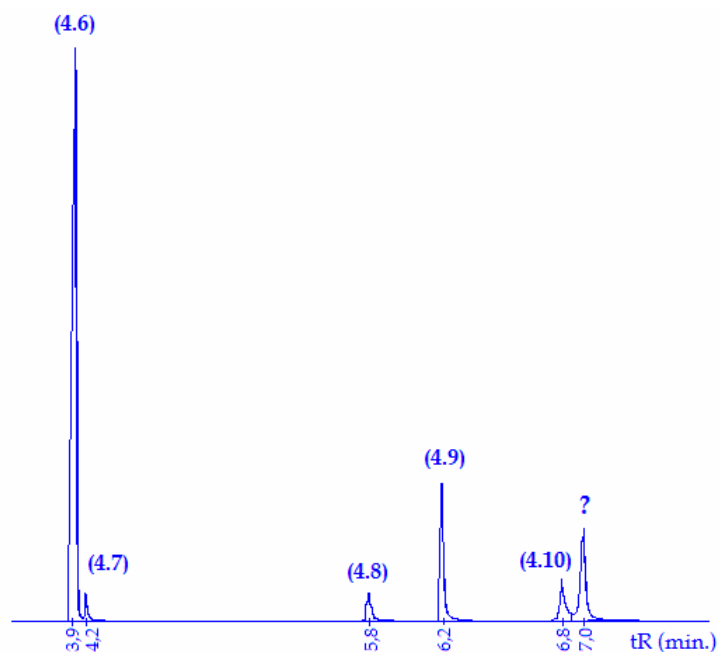


**Esquema 4.4**

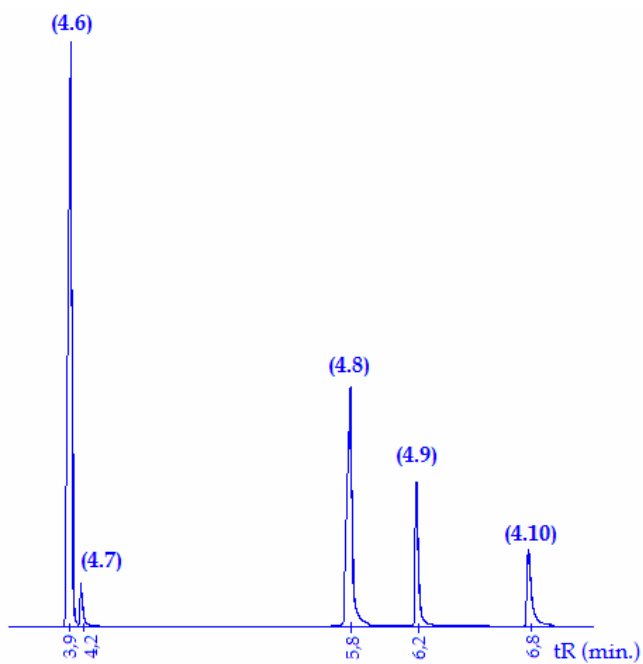
A identificação dos produtos de oxidação (4.7), (4.8), (4.9) e (4.10) foi realizada por GC-MS, comparando os seus espectros de massa com os dados da livreria do equipamento, assim como pela injeção simultânea de padrões comerciais existentes. O composto cujo tempo de retenção é 7,0 minutos no programa de temperatura testado (Cap. V), foi o mais difícil de identificar, uma vez que não fazia parte da livreria do GC-MS. Contudo, a partir do espectro de massa obtido pela injeção de uma alíquota da mistura reaccional, observou-se uma perda de massa correspondente a 33, característica dos hidroperóxidos já estudados (hidroperóxido de ciclooctilo e hidroperóxido de  $\alpha$ -metilbenzilo) e correspondente à perda de  $^{\bullet}\text{OOH}$ . Com o objectivo de verificar se se estava na presença de hidroperóxido, realizou-se o teste da trifenilfosfina desenvolvido por Shul'pin para a identificação de hidroperóxidos [26].

Após 24 horas de reacção (Figura 4.7), adicionou-se 1 mmol de trifenilfosfina à mistura reaccional, que se deixou reagir durante 20 minutos a 80 °C. Observou-se que o pico correspondente ao composto com  $t_R = 7,0$  minutos desapareceu e o

correspondente ao 1-indanol aumentou significativamente, o que nos permitiu concluir que o referido composto é o 1-hidroperoxiindano (Figura 4.6).



**Figura 4.6** Cromatograma correspondente a 24 horas de reacção na oxidação do indano, antes da adição de 1 mmol de trifenilfosfina.



**Figura 4.7** Cromatograma correspondente a 24 horas de reacção na oxidação do indano, depois da adição da  $\text{PPh}_3$ , ao fim de 20 minutos.



Os resultados obtidos na oxidação do indano pelo peróxido de hidrogénio em acetonitrilo ao fim de 24 horas, na presença de TBAPW<sub>11</sub>Fe e nas condições A e B estão resumidos na Tabela 4.5.

**Tabela 4.5** Resultados da reacção de oxidação do indano catalisada por TBAPW<sub>11</sub>Fe, após 24 horas de reacção nas condições A<sup>(a)</sup>, B<sup>(b)</sup>, C<sup>(c)</sup> e C<sub>1</sub><sup>(d)</sup>.

Condições	Conversão	Sub/Cat	TON <sup>(e)</sup>	Selectividade (%)				
				(4.7)	(4.8)	(4.9)	(4.10)	(4.11)
A	52	667	347	10	7	30	15	38
B	43	667	288	7	2	46	10	36
C	59	333	194	11	8	34	12	34
C <sub>1</sub>	42	167	70	14	5	36	18	28

<sup>(a)</sup> 1 mmol de indano, 1,5x10<sup>-3</sup> mmol de POM, com 3 mL de CH<sub>3</sub>CN, 4 mmol de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, à temperatura de 80 °C e ao abrigo da luz.

<sup>(b)</sup> Igual às condições A excepto a quantidade de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> em que se usou 9,8 mmol de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

<sup>(c)</sup> Igual às condições A excepto a quantidade de catalisador em que se usou 3x10<sup>-3</sup> mmol de POM.

<sup>(d)</sup> Igual às condições C excepto a quantidade de catalisador em que se usou 6x10<sup>-3</sup> mmol de POM.

<sup>(e)</sup> Quantidade em moles de todos os produtos a dividir pela quantidade em moles de catalisador, após 24 horas de reacção.

Na presença de 4 equivalentes de peróxido de hidrogénio (condições A) registou-se 52% de conversão do indano, com um TON igual a 347. O aumento da quantidade de oxidante, correspondente a uma razão oxidante:substrato de 9,8 (condições B), deu origem a um decréscimo no valor de conversão, para o mesmo tempo de reacção, observando-se 43% de conversão com um TON de 288.

Relativamente à selectividade para os produtos obtidos, verifica-se que as condições experimentais A e B não induzem variações significativas na selectividade. Os produtos maioritários são sempre (4.9) e (4.11).

Nas condições A, a conversão do indano, na presença de TBAPW<sub>11</sub>Fe é superior à obtida nas condições B. Visando melhorar a eficiência do sistema, baseados nas condições A, alterou-se o valor da relação substrato/catalisador, efectuando-se experiências em duas outras condições (condições C e C<sub>1</sub>, Tabela 4.6). Os resultados são apresentados na Tabela 4.5. Estes resultados demonstram que as

condições que deram origem a melhores valores de conversão foram as condições C. Em qualquer um dos sistemas, os produtos (4.9) e (4.11) são os maioritários.

**Tabela 4.6** Condições experimentais utilizadas na oxidação do indano, catalisada por TBAPW<sub>11</sub>Fe.

Condições	C	C <sub>1</sub>
n(TBAPW <sub>11</sub> Fe)	3 µmol	6 µmol
n(Indano)	1 mmol	1 mmol
n(H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , 30%)	4 mmol	4 mmol
V(CH <sub>3</sub> CN)	3 mL	3 mL
Temperatura	80°C	80°C
Observação	Sem luz	Sem luz
TON <sub>máx.</sub>	333	167

Atendendo aos resultados obtidos na oxidação do indano, na presença de TBAPW<sub>11</sub>Fe, considerámos importante avaliar a actividade catalítica dos restantes catalisadores nas condições C. Na Tabela 4.7 estão compilados os resultados obtidos na presença dos catalisadores TBAPW<sub>11</sub>Fe, TBASiW<sub>11</sub>Fe e TBABW<sub>11</sub>Fe.

**Tabela 4.7** Resultados da reacção de oxidação do indano catalisada por diferentes polioxotungstatos, após 24 horas de reacção nas condições C<sup>(a)</sup>.

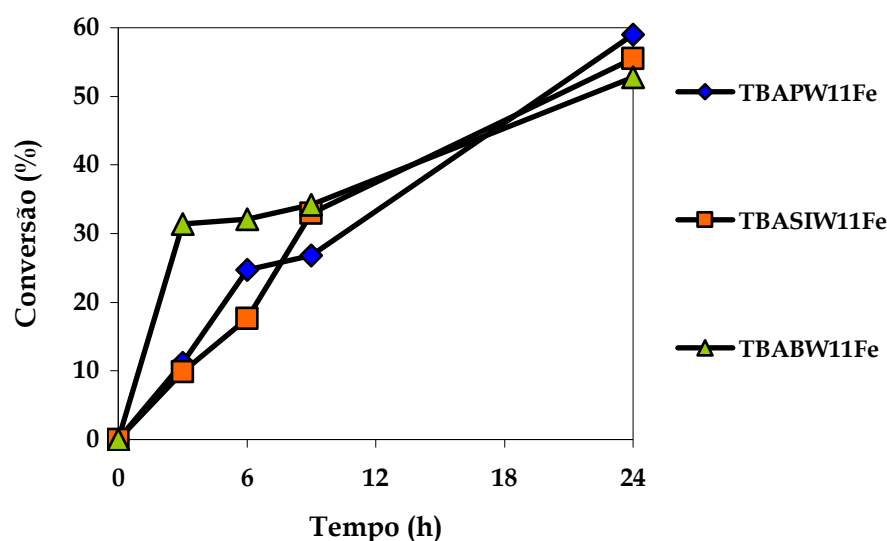
Catalisador	Conversão	TON <sup>(b)</sup>	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Selectividade (%)				
			mmol <sup>(c)</sup>	(4.7)	(4.8)	(4.9)	(4.10)	(4.11)
TBAPW <sub>11</sub> Fe	59	194	3,0	11	8	34	12	34
TBASiW <sub>11</sub> Fe	56	185	1,2	20	5	32	11	31
TBABW <sub>11</sub> Fe	53	176	4,0	10	10	51	7	20

<sup>(a)</sup> 1 mmol de indano, 3x10<sup>-3</sup> mmol de POM, 3 mL de CH<sub>3</sub>CN, 4 mmol de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, à temperatura de 80 °C e ao abrigo da luz.

<sup>(b)</sup> Quantidade em moles de todos os produtos a dividir pela quantidade em moles de catalisador, após 24 horas de reacção.

<sup>(c)</sup> Quantidade de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> consumida durante a reacção, relativamente ao H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> inicial.

Quanto à eficiência dos catalisadores, na Tabela 4.7 observa-se que os polianiões  $PW_{11}Fe$  e  $SiW_{11}Fe$  são os que apresentam valores de conversão mais elevados (superior a 55%), enquanto  $BW_{11}Fe$  apresenta um valor de conversão ligeiramente mais baixo. A Figura 4.8 ilustra a evolução da reacção de oxidação do indano catalisada pelos polioxotungstatos  $TBAPW_{11}Fe$ ,  $TBASiW_{11}Fe$  e  $TBABW_{11}Fe$ . Observa-se que o catalisador mais activo ao fim de 3 horas de reacção é o  $TBABW_{11}Fe$ . O  $TBASiW_{11}Fe$  e o  $TBAPW_{11}Fe$  apresentam um perfil de reacção muito similar durante as primeiras três horas de reacção. Os três polianiões estudados, embora apresentem uma cinética de reacção diferente ao longo das 24 horas, apresentam, após 24 horas, valores de conversão muito próximos.

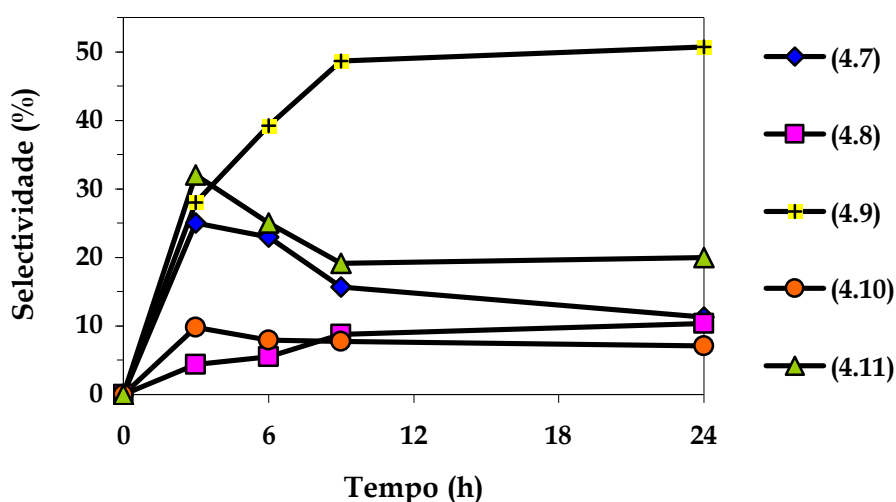


**Figura 4.8** Perfil da reacção de oxidação do indano catalisada pelos diferentes POMs, num sistema homogêneo, durante 24 horas nas condições C.

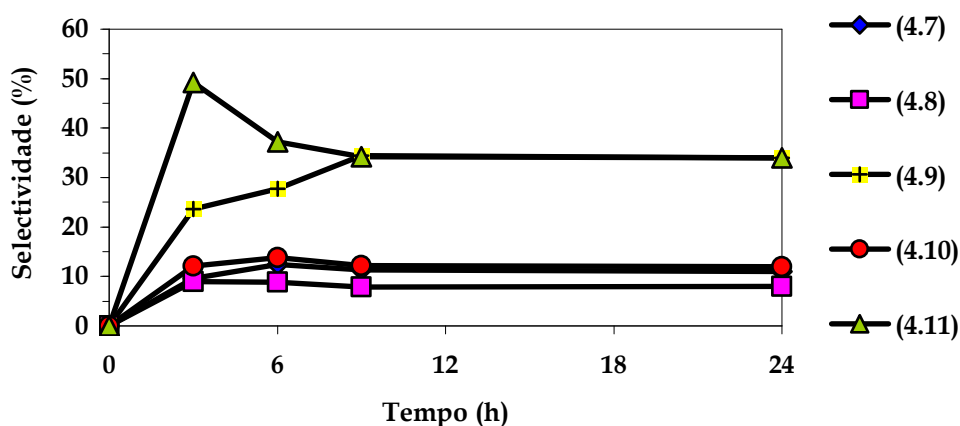
Relativamente à selectividade para os produtos, o catalisador que mostrou maior selectividade para o 1-hidroperoxiindano, após 24 horas de reacção, foi o  $TBAPW_{11}Fe$  (34%), enquanto o menos selectivo foi o  $TBABW_{11}Fe$  (20%), que se revelou o mais selectivo para a 1-indanona (51%). Na presença de  $TBASiW_{11}Fe$ , tal como se verificou na presença de  $TBAPW_{11}Fe$ , formou-se maioritariamente o 1-hidroperoxiindano e a 1-indanona, com valores de selectividade superiores a

30%. Os mesmos catalisadores são menos selectivos para os produtos (4.7), (4.8) e (4.10). Estes produtos formam-se minoritariamente e com selectividade inferior a 20%, para os catalisadores estudados.

Na Figura 4.9 e Figura 4.10 apresenta-se a variação da selectividade para cada um dos produtos resultantes da oxidação do indano, ao longo de 24 horas de reacção, catalisada pelo polianão BW<sub>11</sub>Fe e PW<sub>11</sub>Fe, respectivamente.



**Figura 4.9** Selectividade para os produtos obtidos durante a reacção de oxidação do indano catalisada pelo BW<sub>11</sub>Fe, num período de 24 horas, nas condições C.

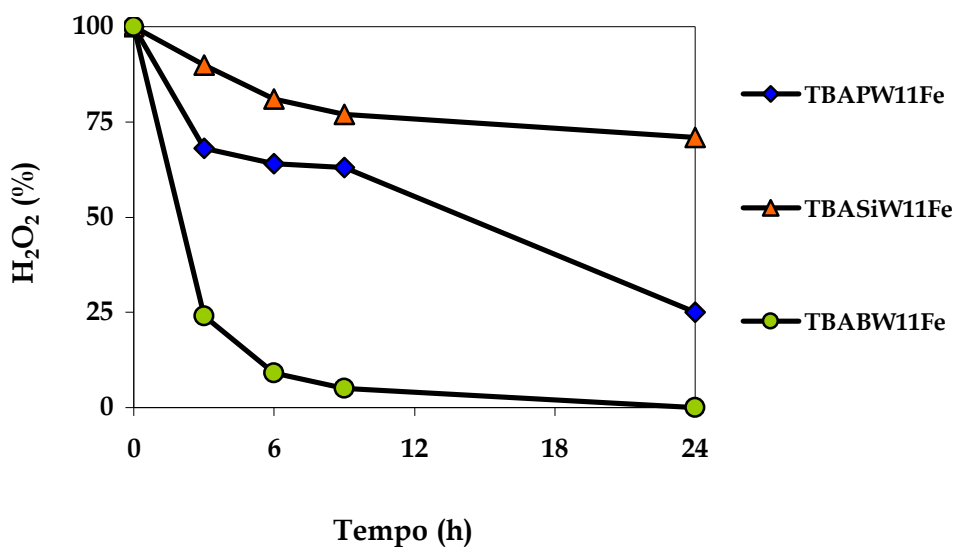


**Figura 4.10** Selectividade para os produtos obtidos durante a reacção de oxidação do indano catalisada pelo PW<sub>11</sub>Fe, num período de 24 horas, nas condições C.

O  $\text{BW}_{11}\text{Fe}$  foi o que originou menor selectividade para o 1-hidroperoxiindano nas condições C. O gráfico da Figura 4.10 é representativo do observado também para o  $\text{SiW}_{11}\text{Fe}$ .

A selectividade da reacção para 1-hidroperoxiindano (4.11) na presença do anião  $\text{BW}_{11}\text{Fe}$  é máxima às três horas de reacção (32%). Após esse período e até às 9 horas de reacção, a selectividade para o hidroperóxido diminui, ou seja, o hidroperóxido deve ser convertido em alguns dos produtos presentes em solução. No período compreendido entre as 3 e as 9 horas de reacção, observa-se que o decréscimo de selectividade para o hidroperóxido é acompanhado pelo aumento de selectividade para a 1-indanona (4.9) e pelo ligeiro aumento de selectividade para o 1-indanol (4.8). Após as 9 horas de reacção a selectividade para os referidos produtos permanece quase constante. Na presença de  $\text{PW}_{11}\text{Fe}$  e  $\text{SiW}_{11}\text{Fe}$  a selectividade para 1-hidroperoxiindano também é máxima às três horas de reacção, observando-se uma selectividade na ordem dos 50%.

A quantidade de peróxidos presentes ao longo da reacção foi determinada por titulação de alíquotas dos meios reaccionais com sulfato de cério.



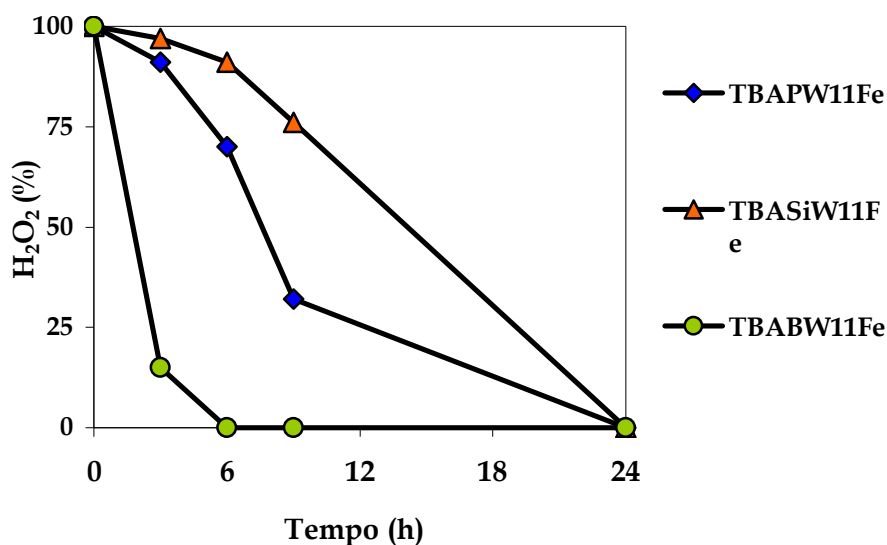
**Figura 4.11** Evolução da % de  $\text{H}_2\text{O}_2$  presente em solução durante a reacção de oxidação do indano num sistema homogêneo, durante 24 horas, nas condições C.

Na Figura 4.11 mostra-se a evolução da percentagem de peróxido de hidrogénio presente na solução ao longo das 24 horas de reacção. A diminuição da quantidade de  $\text{H}_2\text{O}_2$  foi rápida e completa na presença de  $\text{TBABW}_{11}\text{Fe}$ . No caso do  $\text{TBAPW}_{11}\text{Fe}$ , a velocidade de decomposição do  $\text{H}_2\text{O}_2$  foi moderada e 25% do peróxido de hidrogénio adicionado no início da reacção ainda estava presente após 24 horas. O  $\text{TBASiW}_{11}\text{Fe}$  mostrou ser ainda mais moderado e, após 24 horas, restava 71% do peróxido de hidrogénio original. Tal como referido anteriormente, a decomposição do peróxido de hidrogénio na presença de  $\text{TBASiW}_{11}\text{Fe}$  foi muito baixa.

O anião  $\text{SiW}_{11}\text{Fe}$  revelou-se o catalisador mais eficiente na utilização do peróxido de hidrogénio, apresentando uma eficiência de 73%, consumindo apenas 1,2 mmol das 4 mmol adicionadas inicialmente. O  $\text{BW}_{11}\text{Fe}$  é o catalisador menos eficiente na utilização do peróxido de hidrogénio. Após 24 horas de reacção todo o peróxido de hidrogénio foi consumido, apresentando uma eficiência de 21%. Por outro lado o  $\text{PW}_{11}\text{Fe}$  apresenta uma eficiência de 33% na utilização do peróxido de hidrogénio.

A decomposição do peróxido de hidrogénio na ausência de indano também foi determinada (Figura 4.12), de forma a conhecer a acção dos polianiões  $\text{PW}_{11}\text{Fe}$ ,  $\text{SiW}_{11}\text{Fe}$  e  $\text{BW}_{11}\text{Fe}$  na decomposição do peróxido de hidrogénio. A decomposição foi, regra geral, mais rápida na ausência de indano do que na sua presença. Excepto no caso do  $\text{TBABW}_{11}\text{Fe}$ , o indano parece suprimir ou minimizar a decomposição indesejável do peróxido de hidrogénio. O facto da decomposição do peróxido de hidrogénio ser mais rápida na ausência de substrato do que na sua presença já foi referido anteriormente sem ser, no entanto, adiantada qualquer possível explicação [27].

Como já se constatou (Figura 4.11 e Figura 4.12) os borotungstatos decompõem mais rapidamente o peróxido de hidrogénio do que os fosfotungstatos e os silicotungstatos e este deverá ser um factor importante para que, na presença dos borotungstatos, se forme menos hidroperóxido.



**Figura 4.12** Evolução da % de  $\text{H}_2\text{O}_2$  presente em solução durante a reacção na ausência de indano num sistema homogêneo, nas condições C.

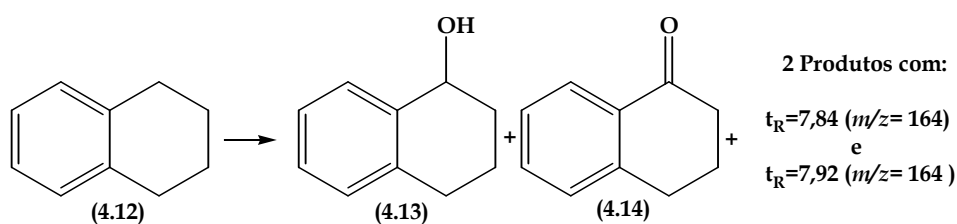
Sendo o hidroperóxido um dos produtos principais da reacção assume-se que a reacção ocorra através da formação de radicais hidroxilo  $\text{HO}\cdot$  e hidroperoxilo  $\text{HOO}\cdot$ , provenientes do peróxido de hidrogénio. O mecanismo da reacção de oxidação do indano na presença dos sais de TBA dos aniões de Keggin mono-substituídos por  $\text{Fe}^{\text{III}}$  é, assim e muito provavelmente, idêntico ao proposto para a oxidação do ciclooctano com o catalisador  $\text{TBAPW}_{11}\text{Fe}$  e também proposto para a oxidação do etilbenzeno.

#### 4.3.2 OXIDAÇÃO DE TETRALINA

A actividade catalítica dos sais de tetrabutylamónio do anião de Keggin mono-substituído por  $\text{Fe}^{\text{III}}$  foi avaliada na oxidação da tetralina com peróxido de hidrogénio, em acetonitrilo. Dadas as semelhanças estruturais entre o indano e a tetralina, as condições reaccionais utilizadas para a oxidação deste substrato foram idênticas às utilizadas para a oxidação do indano e referidas no subcapítulo anterior (4.3.1). As reacções foram seguidas durante 24 horas, por GC e GC-MS.

Com o catalisador TBAPW<sub>11</sub>Fe efectuaram-se as reacções nas condições A, B e C referidas para o indano. A conversão obtida variou entre 15 e 23%, sendo os melhores valores observados nas condições C. O menor valor de conversão ocorreu, também neste caso, na presença de maior razão H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/substrato.

A tetralina (4.12) deu origem a quatro produtos, nomeadamente 1-tetralol (4.13), 1-tetralona (4.14) e dois produtos com *m/z* 164 (Esquema 4. 5). Os compostos (4.13) e (4.14) foram identificados por GC-MS e por comparação com padrões comerciais. Como aqui também seria de esperar a presença de hidroperóxido, foi realizado o teste da trifenilfosfina desenvolvido por Shul'pin [26]. Verificou-se que com a adição de trifenilfosfina ao meio reaccional, nenhum dos picos do cromatograma desapareceu. Assim, nenhum dos picos com *m/z* 164 corresponde ao hidroperóxido.



Esquema 4. 5

Os resultados mais significativos obtidos na oxidação da tetralina (Esquema 4. 5) na presença de um excesso de oxidante são apresentados na Tabela 4.8 e na Figura 4.13. Todos os catalisadores são activos na oxidação da tetralina levando a conversões na ordem dos 25% após 24 horas de reacção. Por outro lado, e apesar de uma certa percentagem de produtos desconhecidos, todos os catalisadores são mais selectivos para a 1-tetralona, sendo este o produto maioritário.

Não foi detectada a presença de qualquer produto de oxidação por cromatografia gasosa quando a reacção foi realizada na ausência de TBAPW<sub>11</sub>Fe. Os ensaios em branco, quer o realizado na ausência de POM, quer o realizado na ausência de peróxido de hidrogénio, não originaram qualquer produto de oxidação detectável por GC.



**Tabela 4.8** Resultados da reacção de oxidação da tetralina catalisada pelos diferentes polioxotungstatos, após 24 horas de reacção nas condições C. <sup>(a)</sup>

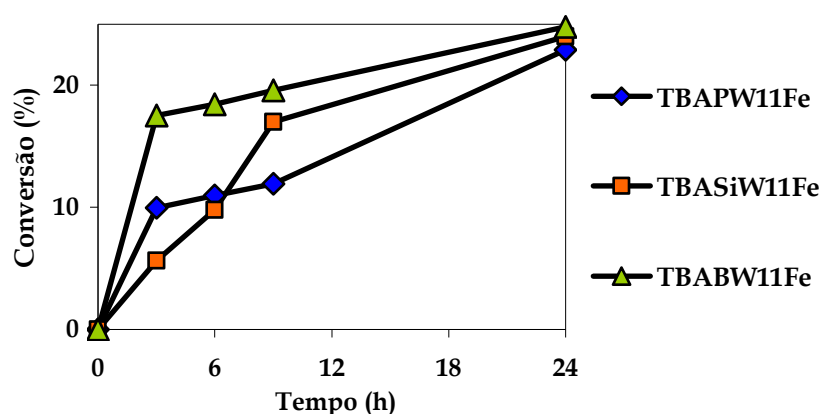
Catalisador	Conversão	TON <sup>(b)</sup>	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> mmol <sup>(c)</sup>	Selectividade (%)		
				(4.13)	(4.14)	Não Identificados
PW <sub>11</sub> Fe	23	76	3,6	3	57	40
SiW <sub>11</sub> Fe	24	80	1,2	2	41	57
BW <sub>11</sub> Fe	25	83	4,0	6	64	30

<sup>(a)</sup> 1 mmol de tetralina,  $3 \times 10^{-3}$  mmol de POM, com 3 mL de CH<sub>3</sub>CN, 4 mmol de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, à temperatura de 80 °C e ao abrigo da luz.

<sup>(b)</sup> Quantidade em moles de todos os produtos a dividir pela quantidade em moles de catalisador, após 24 horas de reacção.

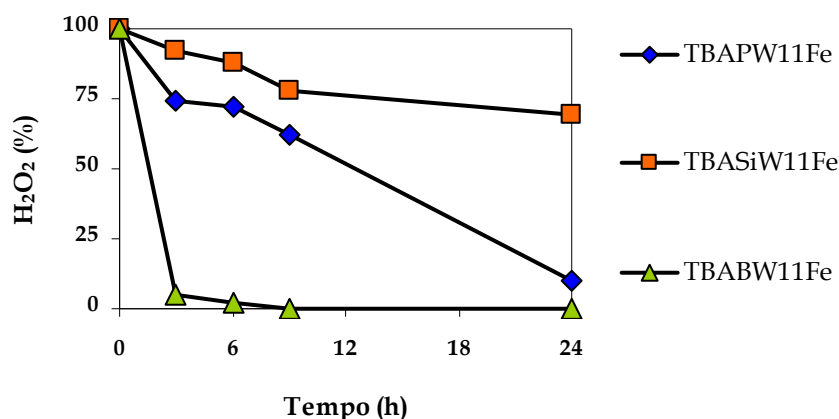
<sup>(c)</sup> Quantidade de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> gasta durante a reacção.

O anião BW<sub>11</sub>Fe é o mais selectivo para a 1-tetralona, seguido do PW<sub>11</sub>Fe e do SiW<sub>11</sub>Fe, que é o menos selectivo. Na Figura 4.13 é visível que o anião BW<sub>11</sub>Fe é, ao longo das 24 horas, o mais activo. Embora os catalisadores apresentem diferentes cinéticas de reacção, após 24 horas de reacção todos os catalisadores apresentam sensivelmente o mesmo valor de conversão final. O anião SiW<sub>11</sub>Fe revelou-se o catalisador mais eficiente na utilização do peróxido de hidrogénio, apresentando 38% de eficiência. Por outro lado, os aniões PW<sub>11</sub>Fe e BW<sub>11</sub>Fe são os catalisadores menos eficientes na utilização do peróxido de hidrogénio. Após 24 horas de reacção apresentam um consumo quase total do peróxido de hidrogénio e uma eficiência de 13 e 12%, respectivamente.



**Figura 4.13** Perfil da reacção de oxidação da tetralina catalisada pelos diferentes POMs nas condições C.

A Figura 4.14 apresenta a percentagem de  $\text{H}_2\text{O}_2$  presente em solução durante a reacção de oxidação da tetralina, catalisada pelos diferentes polianiões mono-substituídos por  $\text{Fe}^{\text{III}}$ .



**Figura 4.14** Evolução da % de  $\text{H}_2\text{O}_2$  presente em solução durante a reacção de oxidação da tetralina catalisada pelos diferentes POMs, nas condições C.

Observa-se que, sendo o borotungstato o catalisador mais activo (Figura 4.13) é também o que decompõe mais rapidamente o peróxido de hidrogénio. Pelo contrário, o  $\text{TBASiW}_{11}\text{Fe}$ , sendo mais activo do que o  $\text{TBAPW}_{11}\text{Fe}$  decompõe o peróxido de hidrogénio mais lentamente. Observa-se que o  $\text{TBASiW}_{11}\text{Fe}$ , ao fim de 24 horas de reacção consumiu apenas 31% do  $\text{H}_2\text{O}_2$ , enquanto o  $\text{TBAPW}_{11}\text{Fe}$  consumiu 90% do  $\text{H}_2\text{O}_2$  inicial.

#### 4.4 CONSIDERAÇÕES FINAIS

No trabalho desenvolvido foram estudadas as potencialidades catalíticas dos vários sais de TBA dos polioxotungstatos do tipo Keggin, mono-substituídos por  $\text{Fe}^{\text{III}}$  e  $\text{Mn}^{\text{III}}$ , na oxidação de diversos substratos orgânicos. Os substratos seleccionados permitiram avaliar as potencialidades deste tipo de catalisadores na

oxidação de alquilbenzenos e cicloalquilbenzenos pelo peróxido de hidrogénio num sistema homogéneo.

As percentagens de conversão do etilbenzeno foram elevadas, superiores a 90 %, com excepção do TBABW<sub>11</sub>Mn, ao fim de 36 horas de reacção em refluxo.

A ligação C-H benzílica secundária do etilbenzeno foi a mais reactiva, dando preferencialmente origem à acetofenona e ao hidroperóxido de  $\alpha$ -metilbenzilo. Todos os catalisadores apresentaram selectividade elevada para o hidroperóxido de  $\alpha$ -metilbenzilo e para a acetofenona.

As reacções de oxidação catalítica do indano e da tetralina foram testadas apenas com os sais de TBA e aniões do tipo Keggin mono-substituídos por Fe<sup>III</sup>. A percentagem de conversão de qualquer um dos cicloalquilbenzenos estudados foi sempre superior a 40% para o indano e a 20% para a tetralina, ao fim de 24 horas em refluxo.

Nas reacções de oxidação dos cicloalquilbenzenos todos os catalisadores se mostraram activos, evidenciando elevada selectividade para a respectiva cetona e, no caso do indano, também para o respectivo hidroperóxido.

Dada a formação de produtos dioxigenados e a consequente possível formação de diastereoisómeros durante a reacção de oxidação do indano, como trabalho futuro propõe-se a oxidação deste e dos outros substratos aqui referidos, usando os novos complexos de polioxotungstatos com catiões quirais como catalisadores. A presença do catião quiral poderá induzir a formação preferencial de um dos isómeros.

## 4.5 REFERÊNCIAS

- 1 Jones, C.W., *Applications of Hydrogen Peroxide and Derivatives*, The Royal Society of Chemistry, 1999.
- 2 Nikalje, M.D., Sudalai, A., *Tetrahedron*, **1999**, 55, 5903.

- 3 Toribio, P.P., Campos-Martin, J.M., Fierro, J.L.G., *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **2005**, 227, 101.
- 4 Chung, Y.M., Kang, K.K., Ahn, W.S., Lim, P.K., *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **1999**, 137, 23.
- 5 Rebelo, S.L.H., Simões, M.M.Q., Neves, M.G.P.M.S., Cavaleiro, J.A.S., *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **2003**, 201, 9.
- 6 Bowers, N.I., Boyd, D.R., Sharma, N.D., Goodrich, P.A., Grocock, M.R., Blacker, A.J., Goode, P., Dalton, H., *J. Chem. Soc., Perkins Trans.*, **1**, **1999**, 1453.
- 7 Ramesh, S., Franck, R.W., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1989**, 960.
- 8 Franck, H.G., Stadelhofer, J.W., *Industrial Aromatic Chemistry*, Springer-Verlag, Berlin, **1988**.
- 9 Attanasio, D., Orru, D., Suber, L., *J. Mol. Catal.*, **1989**, 57, L1.
- 10 Mizuno, N., Tateishi, M., Hirose, T., Iwamoto, T., *Chem. Lett.*, **1993**, 2137.
- 11 Mizuno, N., Nozaki, C., Hirose, T., Tateishi, M., Iwamoto, T., *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **1997**, 117, 159.
- 12 Matsumoto, Y., Asami, M., Hashimoto, M., Misono, M., *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **1996**, 114, 161.
- 13 Neumann, R., de la Vega, J., *J. Mol. Catal.*, **1993**, 84, 93.
- 14 Neumann, R., Khenkin, A.M., *Chem. Commun.*, **1998**, 1967.
- 15 Fujibayashi, S., Nakayama, K., Hamamoto, M., Sakaguchi, S., Nishiyama, Y., Ishii, Y., *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **1996**, 110, 105.
- 16 Simões, M.M.Q., *Tese de Doutoramento*, Universidade de Aveiro, **2000**.
- 17 Knifton, J.F., *Catalysis of Organic Reactions*, Ed. Herkes, F.E., Marcel Dekker, Nova Iorque, 1998, 1.
- 18 Murahashi, S.I., Oda, Y., Naota, T., Komiya, N., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1993**, 139.
- 19 Ruther, H., Denise, B., *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **2000**, 154, 277.
- 20 Dell'Anna, M., Mastorilli, P., Nobili, C.F., *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **1998**, 130, 65.
- 21 Chen, J.D., Sheldon, R.A., *J. Catal.*, **1995**, 153, 1.

- 22 Feldberg, L., Sasson, Y., *Tetrahedron Lett.*, **1996**, 37, 2063.
- 23 Ahn, W.S., Zhong, Y., Abrams, C.F., Lim, P.K., Brown, P.A., *J. Phys. Chem. B*, **1997**, 101, 596.
- 24 Bediou, F., Devynck, J., Bied-Charreton, C., *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **1996**, 113,3.
- 25 Rebelo, S.L.H., Simões, M.M.Q., Neves, M.G.P.M.S., Silva, A.M.S., Cavaleiro, J.A.S., *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **2005**, 232, 135.
- 26 Brégeault, J.M., *Dalton Trans.*, **2003**, 3289.
- 27 Kuznetsova, L.I., Detusheva, L.G., Kuznetsova, M.A., Fedotov, M.A., Likholobov, V.A., *Kinet. Catal.*, **1992**, 33, 415.



# CAPÍTULO V

---

## Parte Experimental





## PARTE EXPERIMENTAL

## 5.1 SÍNTESE DE NOVOS COMPOSTOS DE POLIOXOTUNGSTATOS COM CATIONES QUIRAIS

Neste trabalho descrevem-se os vários procedimentos de síntese executados na preparação dos novos compostos com cationes quirais. No entanto, para a sua preparação, foi necessário realizar a síntese dos sais de potássio referidos na Tabela 5.1 utilizando os métodos referidos na literatura. Prepararam-se também os sais de TBA indicados na Tabela 5.1, de acordo com as referências citadas.

**Tabela 5.1** Lista dos compostos preparados por métodos publicados.

Composto	Referência
$K_7PW_{11}O_{39} \cdot 7H_2O$	[1]
$K_4PW_{11}Fe(H_2O)O_{39} \cdot 6H_2O$	[2]
$K_8SiW_{11}O_{39} \cdot 12H_2O$	[3]
$K_5SiW_{11}Fe(H_2O)O_{39} \cdot 9H_2O$	[2]
$K_9BW_{11}O_{39} \cdot 11H_2O$	[4]
$K_6BW_{11}Fe(H_2O)O_{39} \cdot 9H_2O$	[2]
$(TBA)_4PW_{11}Mn(H_2O)O_{39}$	[5]
$(TBA)_4HSiW_{11}Mn(H_2O)O_{39}$	[5]
$(TBA)_4H_2BW_{11}Mn(H_2O)O_{39} \cdot H_2O$	[6]
$(TBA)_4PW_{11}Fe(H_2O)O_{39}$	[5]
$(TBA)_4HSiW_{11}Fe(H_2O)O_{39}$	[5]
$(TBA)_4H_2BW_{11}Fe(H_2O)O_{39} \cdot H_2O$	[7]

### 5.1.1 SÍNTESE DE (MeLeu)<sub>3</sub>HPW<sub>11</sub>Fe(H<sub>2</sub>O)O<sub>39</sub>.2H<sub>2</sub>O E (Me<sub>2</sub>Asp)<sub>4</sub>PW<sub>11</sub>Fe(H<sub>2</sub>O)O<sub>39</sub>.H<sub>2</sub>O

Na síntese destes compostos começou por se preparar o sal de potássio do anião [PW<sub>11</sub>O<sub>39</sub>]<sup>7-</sup>, de acordo com a referência [1]. Dissolveu-se 36,25 g de tungstato de sódio di-hidratado e 1,43 g de hidrogenofosfato de sódio anidro em 100 mL de água. Aqueceu-se a solução a 90 °C e adicionou-se, gota a gota com agitação vigorosa, uma solução de HCl 6M até ao valor de pH 4,8. Observou-se a formação de um precipitado amarelo vivo de ácido túngstico que se dissolvia facilmente com a agitação da solução. O volume da solução obtida foi então reduzido a metade por evaporação e o heteropolianião foi separado por uma extracção líquido-líquido com 100 mL de acetona. Evaporou-se o extracto orgânico à secura, obtendo-se o sal de sódio do composto lacunar. Para isolar o sal de potássio adicionou-se um excesso de cloreto de potássio (20 g) à solução anterior. O sólido branco obtido foi filtrado sob vácuo, lavado com água fria e seco no exsiccador sob vácuo à temperatura ambiente. Posteriormente, preparou-se o sal de potássio do anião [PW<sub>11</sub>Fe<sup>III</sup>(H<sub>2</sub>O)O<sub>39</sub>]<sup>4-</sup> usando o método experimental descrito na literatura [2]. Dissolveu-se 9,95 g de K<sub>7</sub>PW<sub>11</sub>O<sub>39</sub>.7H<sub>2</sub>O em 65 mL de água a 90 °C. Adicionou-se, em pequenas porções e com agitação, uma solução aquosa de 1,5 g de Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>.9H<sub>2</sub>O. Deixou-se em agitação durante 15 minutos e seguidamente filtrou-se o excesso de ferro adicionado que precipitou na forma de hidróxido de ferro(III). Arrefeceu-se a solução num banho de gelo e adicionou-se o dobro do seu volume de uma mistura metanol-etanol na proporção de 1:1. Formou-se imediatamente um precipitado amarelo que se filtrou sob vácuo e se lavou várias vezes com água fria. Este foi recristalizado duas vezes em água morna e deixou-se secar sob vácuo à temperatura ambiente.

A partir do composto K<sub>4</sub>PW<sub>11</sub>Fe<sup>III</sup>(H<sub>2</sub>O)O<sub>39</sub>.6H<sub>2</sub>O e usando o método adaptado da literatura [2], preparou-se o respectivo sal na forma ácida. Este composto foi preparado por troca catiónica. Para a troca catiónica usou-se uma coluna de vidro de aproximadamente 50 cm de altura. A coluna apresentava uma parede dupla,

por onde circulava água refrigerada a 2 °C. Encheu-se a coluna de vidro com uma resina catiónica Dowex-50W na forma H<sup>+</sup>, que se lavou com várias porções de água destilada. Usou-se uma solução aquosa com 7,5 g de K<sub>4</sub>PW<sub>11</sub>Fe<sup>III</sup>(H<sub>2</sub>O)O<sub>39</sub>.6H<sub>2</sub>O em 5 mL de água, que se fez passar pela coluna. Recolheu-se num balão de fundo redondo a solução ácida do respectivo polianião. A recolha do polianião na forma ácida foi controlada por UV-Vis. Fixou-se um valor de comprimento de onda, para o qual a solução de PW<sub>11</sub>Fe apresenta o valor de absorvância máximo (255 nm). Recolheram-se sucessivas amostras de solução, que foram analisadas para esse comprimento de onda. A recolha de solução foi finalizada quando, ao analisar a amostra por UV-Vis, não se observou absorção para  $\lambda = 255$  nm. A solução obtida foi evaporada sob pressão à secura e obteve-se um sólido amarelo de fórmula molecular H<sub>4</sub>PW<sub>11</sub>Fe<sup>III</sup>O<sub>39</sub>.H<sub>2</sub>O. A presença do polianião foi confirmada por IV, por comparação com o espectro já conhecido do polianião na forma de sal de potássio.

Finalmente, para a síntese de cada um dos compostos (MeLeu)<sub>3</sub>HPW<sub>11</sub>Fe(H<sub>2</sub>O)O<sub>39</sub>.2H<sub>2</sub>O e (Me<sub>2</sub>Asp)<sub>4</sub>PW<sub>11</sub>Fe(H<sub>2</sub>O)O<sub>39</sub>.H<sub>2</sub>O, solubilizou-se 3,0 g de H<sub>4</sub>PW<sub>11</sub>Fe<sup>III</sup>O<sub>39</sub>.H<sub>2</sub>O em 1,5 mL de água destilada. Adicionou-se, gota a gota e com agitação vigorosa, uma solução aquosa de 10 mL com um ligeiro excesso de aminoácido relativamente à carga do anião. Observou-se inicialmente a turvação da solução e, posteriormente, a formação de um sólido. Separou-se o sólido da solução sobrenadante, lavou-se com água destilada e colocou-se a secar no exsiccador, com sílica gel, sob vácuo. Após um dia, nestas condições, obteve-se um sólido amarelo.

### 5.1.2 SÍNTESE DE (MeLeu)<sub>5</sub>SiW<sub>11</sub>Fe(H<sub>2</sub>O)O<sub>39</sub>.4H<sub>2</sub>O

A síntese deste composto compreendeu, primeiro, a síntese do sal de potássio do anião [SiW<sub>11</sub>O<sub>39</sub>]<sup>8-</sup> de acordo com a referência [3]. Dissolveu-se 45,5 g de Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>.2H<sub>2</sub>O em 75 mL de água destilada em ebulição. A esta solução

adicionou-se, gota a gota e com agitação vigorosa durante aproximadamente 7 minutos, 41 mL de uma solução HCl 4M. Após adição de cada gota, observou-se a formação de um precipitado amarelo vivo de ácido túngstico que se dissolvia facilmente com a agitação da solução. À mistura adicionou-se uma solução de 2,75 g de  $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  em 25 mL de água destilada e, logo de seguida, mais 12,5 mL de HCl 4M. O pH da solução resultante era 5,4. Deixou-se em refluxo durante cerca de 1 hora e, após arrefecimento à temperatura ambiente, filtrou-se a solução e adicionou-se uma solução aquosa saturada de cloreto de potássio (38 g). Observou-se a formação de um precipitado branco que foi filtrado sob vácuo, lavado com várias porções de 50 mL de uma solução de KCl 1 M, com 50 mL de água destilada fria e finalmente seco no exsiccador à temperatura ambiente. De seguida, preparou-se o sal de potássio do anião  $[\text{SiW}_{11}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{H}_2\text{O})\text{O}_{39}]^{5-}$ . Este composto foi preparado a partir de 9,6 g de  $\text{K}_8\text{SiW}_{11}\text{O}_{39} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  e de 1,22 g de  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  usando o método descrito em 5.1.1 para a síntese de  $\text{K}_4\text{PW}_{11}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{H}_2\text{O})\text{O}_{39} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . Seguidamente, usando a técnica preparativa descrita em 5.1.1 e nas mesmas quantidades, procedeu-se à troca de catiões, de  $\text{K}^+$  para  $\text{H}^+$ , isto é, a preparação do sal do mesmo anião na forma ácida. Para a solução de  $\text{SiW}_{11}\text{Fe}$  o comprimento de onda máximo estabelecido foi igual a 259 nm. O composto final,  $(\text{MeLeu})_5\text{SiW}_{11}\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})\text{O}_{39} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , foi preparado seguindo também o método descrito em 5.1.1.

### 5.1.3 SÍNTESE DE $(\text{MeLeu})_4\text{H}_2\text{BW}_{11}\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})\text{O}_{39} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ E $(\text{Me}_2\text{Asp})_6\text{BW}_{11}\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})\text{O}_{39} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Começou-se por preparar o sal de potássio do anião  $[\text{BW}_{11}\text{O}_{39}]^{9-}$  de acordo com a referência [4]. A uma solução de 25 g de  $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  em 50 mL de água em ebulição adicionou-se 1,5 g de  $\text{H}_3\text{BO}_3$ . Seguidamente adicionou-se, gota a gota e com agitação vigorosa, uma solução HCl 6M até ao valor de pH 6-6,5. Observou-se a formação de um precipitado amarelo vivo de ácido túngstico que se dissolvia

espontaneamente com a agitação da solução. Deixou-se em refluxo durante cerca de uma hora. Arrefeceu-se a solução até cerca de 80 °C e adicionou-se 12,5 g de KCl. Por arrefecimento da solução obteve-se um depósito branco granuloso de  $K_9BW_{11}O_{39} \cdot 11H_2O$  que foi recolhido por filtração. A partir deste composto preparou-se, de acordo com referência [2], o sal de potássio do anião  $[BW_{11}Fe^{(III)}(H_2O)O_{39}]^{6-}$ . Dissolveu-se 1,22 g de  $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$  em 3 mL de água destilada e adicionou-se, em pequenas porções e com agitação, uma solução de 9,6 g de  $K_9BW_{11}O_{39} \cdot 11H_2O$  em 65 mL de água a cerca de 90 °C. Deixou-se em agitação durante cerca de 15 minutos. Utilizando a técnica preparativa descrita em 5.1.1 e as mesmas quantidades, procedeu-se à troca de catiões, de  $K^+$  para  $H^+$ . O comprimento de onda máximo estabelecido para a troca catiónica foi igual a 255 nm. O composto final foi preparado seguindo o método já descrito em 5.1.1.

#### 5.1.4 SÍNTESE DE $(MeLeu)_4PW_{11}Mn(H_2O)O_{39} \cdot 2H_2O$ E $(Me_2Asp)_4PW_{11}Mn(H_2O)O_{39} \cdot H_2O$

Foi preparada uma solução de  $[PW_{11}MnO_{39}]^{4-}$  seguindo o método adaptado da referência [5]. Dissolveu-se 25 g de  $Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$  e 1,06 g de  $Na_2HPO_4$  em 200 mL de água. Adicionou-se uma solução aquosa de HCl 6M gota a gota, até ajustar o valor de pH a 4,8. Colocou-se a mistura com agitação vigorosa a 90 °C, durante 4 horas. Seguidamente, à temperatura de 90 °C e sob agitação adicionou-se, à solução anterior, uma solução aquosa com um ligeiro excesso do sal do metal de transição pretendido (10 mL da solução com 0,8M de  $MnSO_4$ ). A oxidação do catião  $Mn^{2+}$  a  $Mn^{3+}$  foi realizada adicionando 2 g de  $K_2S_2O_8$ . Após 15 minutos da adição da solução com o metal de transição, retirou-se a solução do banho e deixou-se arrefecer até à temperatura ambiente.

A 20 mL da solução anterior, adicionou-se uma solução aquosa (10 mL) contendo um ligeiro excesso do aminoácido pretendido, na proporção de 1:8 relativamente à carga do anião (990 mg de MeLeu e 1077 mg de Me<sub>2</sub>Asp). Não se observou a

formação imediata de um precipitado. A solução resultante foi colocada a evaporar, à temperatura ambiente, observando-se, ao fim de aproximadamente 2 semanas, a formação de uma pasta no fundo do copo. Essa pasta foi dissolvida em várias porções de acetonitrilo, observando-se a precipitação de impurezas brancas que foram separadas por filtração. Quando se deixou de observar a precipitação de impurezas, evaporou-se o solvente e obteve-se uma pasta que, depois de seca no exsiccador à temperatura ambiente, originou um sólido de cor arroxeada.

### 5.1.5 SÍNTESE DE $(\text{MeLeu})_6\text{BW}_{11}\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})\text{O}_{39}\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ E $(\text{Me}_2\text{Asp})_6\text{BW}_{11}\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})\text{O}_{39}\cdot \text{H}_2\text{O}$

Na síntese dos aniões  $[\text{BW}_{11}\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})\text{O}_{39}]^{6-}$  adaptou-se o procedimento descrito na literatura [6]. Prepararam-se três soluções: (i) dissolveu-se 0,06 g de  $\text{KMnO}_4$  e 220  $\mu\text{L}$  de  $\text{HNO}_3$  concentrado em 10 mL de água destilada; (ii) dissolveu-se 0,4 g de  $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$  em 10 mL de água destilada e (iii) dissolveu-se 7,26 g de  $\text{Na}_2\text{WO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  e 0,5 g de  $\text{H}_3\text{BO}_3$  em 10 mL de água destilada. A solução (iii) foi acidificada a pH 6,3 com uma solução de  $\text{HCl}$  6M e colocada durante 30 minutos a 90 °C. Posteriormente, as soluções (i) e (ii) foram adicionadas à solução (iii) tendo a atenção especial de ser a solução (i) a última a ser adicionada. A solução resultante, de coloração acastanhada, foi deixada mais 30 minutos com agitação a 90 °C e posteriormente colocada a arrefecer à temperatura ambiente.

Para obtenção dos compostos supramencionados seguiu-se o procedimento descrito em 5.1.4, adicionando 1,93 g de MeLeu e 2,17 g de  $\text{Me}_2\text{Asp}$ , em 10 mL, a 20 mL da solução de polianião.

### 5.1.6 SÍNTESE DE $(\text{MeLeu})_4\text{HSiW}_{11}\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})\text{O}_{39}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Na síntese deste composto adaptou-se o procedimento da literatura [5]. Prepararam-se duas soluções aquosas: dissolveu-se (i) 2,75 g de  $\text{Na}_2\text{SiO}_3\cdot 5\text{H}_2\text{O}$  em 25 mL de água destilada à temperatura ambiente e (ii) 45 g de  $\text{Na}_2\text{WO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  em 50 mL de água a 90 °C. À solução (ii) adicionou-se, gota a gota, 41 mL de HCl 4M com o auxílio de uma bureta. Posteriormente, adicionou-se a solução (i) previamente preparada, gota a gota, à solução (ii) e, logo de seguida, mais 12,5 mL de HCl 4M. Manteve-se a solução com agitação vigorosa a 90 °C durante 4 horas. Seguidamente, deixou-se arrefecer a solução até à temperatura ambiente e filtraram-se os resíduos insolúveis. À temperatura de 90 °C adicionou-se, à solução anterior, 10 mL de uma solução aquosa 0,8M de  $\text{MnSO}_4$ . A oxidação do catião  $\text{Mn}^{2+}$  a  $\text{Mn}^{3+}$  foi realizada adicionando 2 g de  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ . Após 15 minutos da adição da solução com o metal de transição, e mantendo-se sempre a solução a 90 °C, sob agitação, retirou-se a solução do banho e deixou-se arrefecer até à temperatura ambiente. Para a preparação do composto  $(\text{MeLeu})_4\text{PW}_{11}\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})\text{O}_{39}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , seguiu-se o procedimento descrito em 5.1.4. A 20 mL da solução de polianião adicionou-se 2,32 g de MeLeu e 2,52 g de  $\text{Me}_2\text{Asp}$ , em 10 mL.

## 5.2 ESTUDOS CATALÍTICOS

Todos os reagentes comerciais utilizados neste trabalho não foram submetidos a qualquer purificação prévia. Usou-se o peróxido de hidrogénio (30% m/m, solução aquosa) da *Riedel-de Haën*, acetonitrilo da *Lab-Scan* com qualidade para HPLC.

A quantificação dos compostos orgânicos voláteis nas reacções de catálise foi realizada por cromatografia gasosa, com detector de ionização de chama e com

um detector de MS, e a sua identificação foi efectuada comparando com padrões comerciais, sempre que possível. O aparelho de GC usado foi o cromatógrafo de gás Varian 3900, equipado com detector de ionização de chama (FID). Também se utilizou o cromatógrafo de gás Thermo Quest CE acoplado a um espectrómetro de massa. O gás de arrasto usado no GC Varian 3900 e no GC-MS foi o hélio (35 cm/s). As colunas capilares de fase líquida utilizadas foram do tipo DB-5, marca Supelco, com 30 m de comprimento, 0.25 mm de diâmetro interno e 0.25 µm de espessura de filme. A coluna utilizada para a quantificação dos isómeros na oxidação do geraniol foi uma Agilent Cyclosilb, com 30 m de comprimento, 0.25 mm de diâmetro interno e 0.25 µm de espessura de filme.

### 5.2.1 PROGRAMAS DE TEMPERATURA DOS CROMATÓGRAFOS DE GÁS

Os programas usados foram escolhidos com base em trabalhos de doutoramento realizados anteriormente [8,9].

**Tabela 5.2** Programas de temperatura dos cromatógrafos de gás para a análise dos compostos orgânicos voláteis das reacções de oxidação de ciclooctano e geraniol.

	<i>Ciclooctano</i>	<i>Geraniol</i>
Temperatura inicial (período isotérmico)	80 °C (2 min)	100 °C
Velocidade do aumento de temperatura	20 °C/min	5 °C/min
Temperatura final (período isotérmico)	200 °C (2 min)	220 °C (2 min)
Temperatura do detector	220 °C	250 °C
Temperatura do injector	220 °C	250 °C

$t_r$ (ciclooctano)= 2,9 min;  $t_r$ (ciclooctanona)= 4,7 min;  $t_r$ (ciclooctanol)= 4,9 min;  $t_r$ (hidroperóxido de ciclooctilo)= 6,1 min;  $t_r$ (geraniol)= 4,48 min;  $t_r$ (2,3-epoxigeraniol)= 5,9 min.



**Tabela 5.3** Programa de temperatura do cromatógrafo de gás para determinação do excesso enantiomérico na reacção de oxidação de geraniol.

Parâmetros	<i>Geraniol</i>
Temperatura inicial	110 °C
Velocidade do aumento de temperatura	0,5 °C/min
Temperatura final (período isotérmico)	180 °C (2 min)
Temperatura do detector	230 °C
Temperatura do injector	230 °C

$t_r$ (geraniol)= 14,0 min;  $t_r$ (isómeros 2,3-epoxigeraniol)= 23,7 e 23,8 min.

**Tabela 5.4** Programa de temperatura do cromatógrafo de gás para a análise dos compostos orgânicos voláteis das reacções de oxidação de etilbenzeno.

Parâmetros	<i>Etilbenzeno</i>
Temperatura inicial (período isotérmico)	80 °C (4 min)
Velocidade do aumento de temperatura	5 °C/min
Temperatura final (período isotérmico)	220 °C (1 min)
Temperatura do detector	250 °C
Temperatura do injector	250 °C

$t_r$ (etilbenzeno)= 2,6 min;  $t_r$ (estireno)= 2,8 min;  $t_r$ (benzaldeído)= 3,9 min;  $t_r$ (1-feniletanol)= 6,2 min;  $t_r$ (acetofenona)= 6,4 min;  $t_r$ (hidroperóxido de  $\alpha$ -metilbenzilo)= 9,8 min.

**Tabela 5.5** Programa de temperatura do cromatógrafo de gás para a análise dos compostos orgânicos voláteis das reacções de oxidação do indano e da tetralina.

Parâmetros	<i>Indano e Tetralina</i>
Temperatura inicial (período isotérmico)	70 °C (1 min)
Velocidade do aumento de temperatura	18 °C/min
Temperatura final	260 °C
Temperatura do detector	270 °C
Temperatura do injector	260 °C

$t_r$ (indano)= 3,9 min;  $t_r$ (1-indeno)= 4,2 min;  $t_r$ (1-indanol)= 5,8 min;  $t_r$ (1-indanona)= 6,2 min;  $t_r$ (1,3-di-hidroxiindano)= 6,8 min;  $t_r$ (hidroperoxiindano)= 7,0 min;  $t_r$ (tetralina)= 4,9 min;  $t_r$ (1-tetralol)= 6,7 min;  $t_r$ (1-tetralona)= 6,9 min

### 5.2.2 REACÇÕES DE OXIDAÇÃO

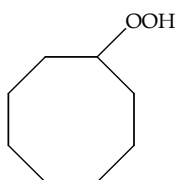
Cada reacção foi realizada pelo menos duas vezes, com cada um dos catalisadores estudados, de forma a confirmar os resultados obtidos. Desta forma os resultados apresentados são valores médios de dois ensaios, concordantes.

Os produtos das reacções e o substrato que não reagiu foram quantificados por GC e identificados comparando com padrões comerciais existentes ou por GC-MS; neste último caso, através da comparação do espectro de massa com a base de dados do equipamento (NIST) e ainda através da comparação dos tempos de retenção obtidos nos trabalhos anteriores [8,9]. A percentagem de cada um dos componentes foi estimada directamente através da área de cada um dos picos obtidos por GC ou GC-MS, para as reacções de oxidação de ciclooctano, geraniol, etilbenzeno, indano e tetralina.

#### 5.2.2.1 OXIDAÇÃO DE CICLOOCTANO

O sistema foi preparado dissolvendo o catalisador (1,5  $\mu\text{mol}$ ) em 1,5 mL de acetonitrilo, num balão de fundo redondo de duas tubuladuras. A esta solução adicionou-se 1 mmol (135  $\mu\text{L}$ ) de ciclooctano e 205  $\mu\text{L}$  (2 mmol) da solução aquosa de  $\text{H}_2\text{O}_2$  a 30%. A solução foi depois aquecida a 80  $^\circ\text{C}$ , permanecendo em refluxo durante várias horas e sob agitação constante.

O controlo da evolução da reacção foi realizado periodicamente, retirando pequenas alíquotas do meio reaccional, que foram transportadas em porta-amostras até ao cromatógrafo gasoso. Depois de injectado no cromatógrafo (1  $\mu\text{L}$  da solução reaccional), o restante foi utilizado para a quantificação de  $\text{H}_2\text{O}_2$  ainda presente em solução.



*Hidroperóxido de ciclooctilo*: EM (EI)  $m/z$  (int. rel. %): 144 ( $\text{M}^{+\bullet}$ ; 0,04); 111 (30); 98 (9); 82 (11); 69 (100); 57 (23); 55 (52); 41 (33).

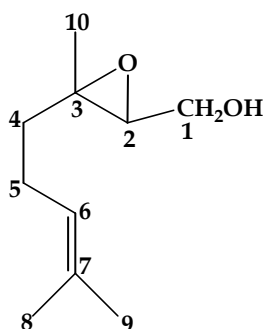
### 5.2.2.2 OXIDAÇÃO DE GERANIOL

Dissolveram-se 3  $\mu\text{mol}$  de catalisador em 1,5 mL de acetonitrilo, num balão de fundo redondo. A esta solução adicionou-se 1 mmol (174  $\mu\text{L}$ ) de geraniol e 500  $\mu\text{L}$  (4,5 mmol) da solução aquosa de  $\text{H}_2\text{O}_2$  a 30%. A reacção de oxidação de geraniol ocorreu sob agitação constante, à temperatura ambiente e sob protecção da luz ambiente do laboratório. A evolução da reacção e a quantificação de  $\text{H}_2\text{O}_2$  ainda presente em solução foram realizadas analisando-se, periodicamente, pequenas alíquotas do meio reaccional, transportadas em porta-amostras, até ao cromatógrafo gasoso. Depois de injectado no cromatógrafo (1  $\mu\text{L}$  da solução reaccional), o restante foi utilizado para a quantificação de  $\text{H}_2\text{O}_2$  ainda presente em solução.

#### 5.2.2.2.1 SEPARAÇÃO DO 2,3-EPOXIGERANIOL

No final da reacção de oxidação do geraniol lavou-se a mistura reaccional com água e extraiu-se a fase orgânica com diclorometano, passando-a através de um funil com sulfato de sódio anidro. Evaporou-se a fase orgânica até à secura no evaporador rotativo (30 minutos a 20  $^{\circ}\text{C}$ ) e obteve-se um óleo transparente que se colocou na bomba de secagem durante 6 horas.

A presença do 2,3-epoxigeraniol (Esquema 5. 1) foi confirmada por GC e por RMN de  $^1\text{H}$ . Recolheu-se uma alíquota do óleo obtido e dissolveu-se em acetonitrilo. Procedeu-se à injeção no GC e verificou-se a presença no cromatograma de um pico correspondente ao 2,3-epoxigeraniol. Posteriormente, dissolveu-se outra alíquota de óleo em clorofórmio deuterado ( $\text{CDCl}_3$ ) e analisou-se por RMN de  $^1\text{H}$ . RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 1,28-1,35 ppm (m,  $1\text{H}_{(5)}$ ), 1,42-1,52 ppm (m,  $1\text{H}_{(5)}$ ), 1,30 ppm (s,  $\text{H}_{(10)}$ ), 1,61 ppm (s,  $3\text{H}_{(8)}$ ), 1,68 ppm (dd,  $\text{H}_{(9)}$ ), 2,04-2,12 ppm (m,  $2\text{H}_{(4)}$ ), 2,98 ppm (dd,  $1\text{H}_{(2)}$ ), 3,66 ppm (dd,  $1\text{H}_{(1)}$ ), 3,82 ppm (dd,  $1\text{H}_{(1)}$ ), 5,08 ppm (tq,  $1\text{H}_{(6)}$ ).

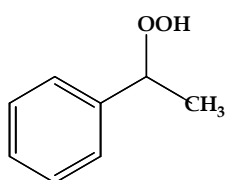


Esquema 5. 1

### 5.2.2.3 OXIDAÇÃO DE ETILBENZENO

O sistema com mais  $\text{H}_2\text{O}_2$  foi preparado dissolvendo o catalisador ( $1,5 \mu\text{mol}$ ) em  $1,5 \text{ mL}$  de acetonitrilo, num balão de fundo redondo de duas tubuladuras. A esta solução adicionou-se  $1 \text{ mmol}$  ( $114 \mu\text{L}$ ) de etilbenzeno e  $1 \text{ mL}$  ( $9,8 \text{ mmol}$ ) da solução aquosa de  $\text{H}_2\text{O}_2$  a 30%. A solução foi depois aquecida a  $80^\circ\text{C}$ , permanecendo em refluxo durante várias horas e sob agitação constante. A preparação do sistema com menos  $\text{H}_2\text{O}_2$  foi semelhante ao descrito para o sistema com mais  $\text{H}_2\text{O}_2$ , com excepção do volume da solução de  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $410 \mu\text{L}$  ( $4 \text{ mmol}$ ). O controlo da evolução da reacção foi realizado seguindo o procedimento já apresentado para o ciclooctano.

Depois de injectado no cromatógrafo ( $1 \mu\text{L}$  da solução reaccional), o restante foi utilizado para a quantificação de  $\text{H}_2\text{O}_2$  ainda presente em solução.



*Hidroperóxido de  $\alpha$ -metilbenzilo*: EM (EI)  $m/z$  (int. rel. %): 138 ( $\text{M}^{+\bullet}$ ; 1); 105 (100); 103 (9); 91 (3); 79 (26); 77 (37); 51 (17).

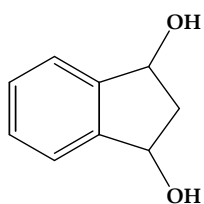
### 5.2.2.4 OXIDAÇÃO DE INDANO

Para o estudo das reacções de oxidação catalítica do indano utilizaram-se 4 condições experimentais, designadas por A, B, C e C<sub>1</sub>.

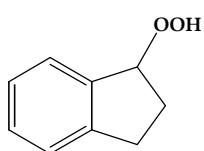
Para as condições A, dissolveram-se num balão de fundo redondo de duas tubuladuras, 1,5 µmol de catalisador em 3 mL de acetonitrilo. A esta solução adicionou-se 1 mmol (122 µL) de indano e 410 µL (4 mmol) da solução aquosa de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> a 30%. A solução foi depois aquecida a 80 °C, permanecendo em refluxo durante várias horas e sob agitação constante.

A preparação nas condições B foi semelhante à descrita para as condições A, com excepção do volume da solução de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, 1 mL (9,8 mmol). Nas condições C e C<sub>1</sub>, relativamente às condições A, a diferença consiste na quantidade de catalisador, 3 µmol para as condições C e 6 µmol para as condições C<sub>1</sub>.

A evolução da reacção e a quantificação de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ainda presente em solução foram realizadas analisando-se, periodicamente, pequenas alíquotas do meio reaccional, transportadas em porta-amostras até ao cromatógrafo gasoso. Depois de injectado no cromatógrafo (1 µL da solução reaccional), o restante foi utilizado para a quantificação de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ainda presente em solução.



*1,3-di-hidroxiindano*: EM (EI) *m/z* (int. rel. %): 150 (M<sup>+</sup>•; 100); 133 (63); 132 (39); 131 (91); 107 (49); 105 (52); 91 (16); 77 (36).



*Hidroperoxiindano*: EM (EI) *m/z* (int. rel. %): 150 (M<sup>+</sup>•; 8); 133 (33); 132 (25); 131 (16); 117 (100); 115 (58); 91 (23); 77 (22).

### 5.2.2.5 OXIDAÇÃO DE TETRALINA

A preparação da solução reaccional para a oxidação da tetralina foi semelhante ao descrito para a oxidação do indano, com exceção do volume de tetralina utilizado, 136  $\mu\text{L}$ . Na oxidação da tetralina também foram testadas as condições A, B, C e C<sub>1</sub>, descritas anteriormente.

Observaram-se dois produtos que, até ao momento, não foi possível identificar e que apresentam os seguintes tempos de retenção: 7,84 min e 7,92 min.

$t_r = 7,84$ : EM (EI)  $m/z$  (int. rel. %): 164 ( $M^{+•}$ ; 5); 146 (22); 131 (100); 129 (25); 115 (18); 91 (30); 77 (6).

$t_r = 7,92$ : EM (EI)  $m/z$  (int. rel. %): 164 ( $M^{+•}$ ; 88); 120 (100); 119 (20); 107 (67); 91 (25); 77 (41).

### 5.2.3 QUANTIFICAÇÃO DO $\text{H}_2\text{O}_2$

O método utilizado para quantificar os peróxidos em solução corresponde à titulação da mistura reaccional com uma solução 0.1M de  $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ , usando ferroína como indicador [10]. A solução 0,1M de  $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$  foi preparada dissolvendo 36 g de  $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$  em 28 mL de uma solução aquosa de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  concentrado na proporção 1:1. Adicionaram-se pequenas porções de água morna até dissolução completa. Deixou-se arrefecer até à temperatura ambiente e transferiu-se a solução para um balão volumétrico de 500 mL perfazendo com água destilada. Com esta solução titulou-se uma solução com 10 mL de  $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  0.1M, 10 mL de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  1M e duas gotas de indicador ferroína.

Uma alíquota da solução reaccional (100-200  $\mu\text{L}$ ) foi previamente pesada num porta-amostras e adicionada a 150 mL de uma solução de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  1M, com duas

gotas de ferroína. Esta solução foi depois titulada com a solução 0.1M de  $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$  e a zona de viragem é indicada pelo aparecimento da cor azul esverdeado.

A quantidade de peróxidos (mol), P, por unidade de massa (g) de amostra é calculada utilizando a Equação 5.1:

$$P = \frac{A \times N}{2W} \quad (5.1)$$

Onde, A= Volume da solução de  $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$  usado na titulação de uma amostra a um dado tempo, t, de reacção, em mL.

W= Massa de amostra pesada a um dado tempo, t, de reacção, em g.

N= Concentração da solução de  $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ , em mol/dm<sup>3</sup>.

Tendo em conta a quantidade de  $\text{H}_2\text{O}_2$  adicionado inicialmente, a Equação 5.1 pode ser ajustada à Equação 5.2 que traduz a quantidade de peróxidos, em percentagem, relativamente à quantidade de  $\text{H}_2\text{O}_2$  inicial:

$$\%P = \frac{A \times W_0}{W \times A_0} \times 100 \quad (5.2)$$

Onde, A<sub>0</sub>= Volume da solução de  $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$  usado na titulação de uma amostra ao tempo t<sub>0</sub> de reacção, em mL.

W<sub>0</sub>= Massa de amostra pesada ao tempo t<sub>0</sub> de reacção, em g.

Deste modo, a partir do valor de %P obtido pela Equação 5.2 e tendo em atenção a quantidade de hidroperóxido que se forma num dado tempo de reacção, t, calcula-se a quantidade de  $\text{H}_2\text{O}_2$  que foi consumida, relativamente ao  $\text{H}_2\text{O}_2$  inicial.

### 5.3 INSTRUMENTAÇÃO E MÉTODOS

Os espectros de IV foram adquiridos preparando pastilhas de KBr dos compostos, que foram analisados na gama de números de onda de 500 a 4000  $\text{cm}^{-1}$ , com resolução de 2  $\text{cm}^{-1}$  e 32 acumulações. O aparelho usado foi o espectrómetro com transformadas de Fourier, Mattson 7000.

Os espectros de ultravioleta-visível foram registados num espectrofotómetro Uvikon 922 em células de quartzo, usando o solvente referido.

As análises dos elementos C, N e H foram realizadas, para todos os compostos, num aparelho Leco CHNS-932, no Departamento de Química da Universidade de Aveiro.

As análises termogravimétricas foram efectuadas numa atmosfera de ar, utilizando-se uma balança Shimadzu, acoplada a um processador TC 10 A. A velocidade de aquecimento utilizada foi de 5  $^{\circ}\text{C}/\text{minuto}$ .

Os espectros de RMN  $^1\text{H}$  foram registados num aparelho Bruker AMX 300 (a 300,13 MHz). O solvente utilizado foi o  $\text{CDCl}_3$ . Nos espectros de RMN  $^1\text{H}$  foi usado TMS como padrão interno ( $\delta = 0$  ppm). Os desvios químicos são expressos em  $\delta$  (ppm).

### 5.4 REFERÊNCIAS

- 1 Brevard, C., Schimpf, R., Tourné, G., Tourné, C.M., *J. Am. Chem. Soc.*, **1983**, 105, 7059.
- 2 Zonnevjlle, F., Tourné, C.M., Tourné, G.F., *Inorg. Chem.*, **1982**, 21, 2751.
- 3 Tézé, A., Hervé, G., *Inorg. Synth.*, **1992**, 27, 89.
- 4 Souchay, P., *Ann. Chim.*, **1945**, 20, 96.
- 5 Balula, M.S., Gamelas, J.A., Carapuça, H.M., Cavaleiro, A.M.V., Schlindwein, W., *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2004**, 3, 619.



- 6 Santos, I.C.M.S., Simões, M.M.Q., Pereira, M.M.S., Martins, R.R.L., Neves, M.G.P.M.S., Cavaleiro, J.A.S., Cavaleiro, A.M.V., *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **2003**, 195, 253.
- 7 Santos, I.C.M.S., Simões, M.M.Q., Neves, M.G.P.M.S., Cavaleiro, J.A.S., Cavaleiro, A.M.V., *Synlett*, **2003**, 1643.
- 8 Balula, M.S.S, *Tese de Doutoramento*, Universidade de Aveiro, **2003**.
- 9 Rebelo, S.L.H., *Tese de Doutoramento*, Universidade de Aveiro, **2003**.
- 10 Vogel, A.I., *A Text-Book of Quantitative Inorganic Analysis Including Elementary Instrumental Analysis*, 3rd Edition, Longmans, Londres, **1961**.